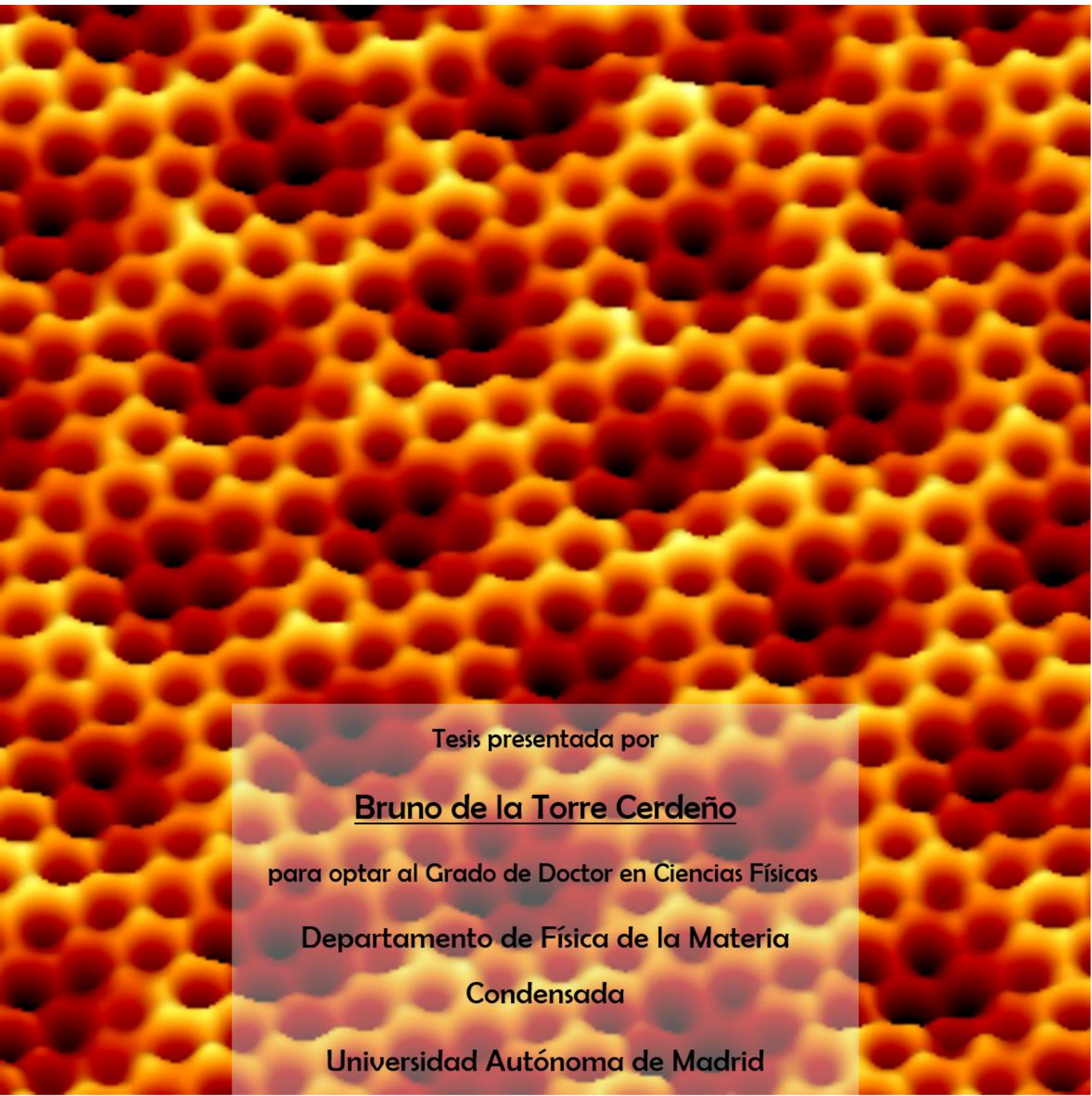


Desarrollo de un microscopio de fuerzas atómicas de no contacto en ultra-alto vacío y baja temperatura: aplicación a superficies de grafeno/Pt(111).



Tesis presentada por

Bruno de la Torre Cerdño

para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas

Departamento de Física de la Materia

Condensada

Universidad Autónoma de Madrid

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Física de la Materia Condensada



Tesis presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas

Directores de Tesis

Dr. José María Gómez Rodríguez

Dra. Nicoleta Nicoara

El gerundio del verbo conseguir es insistiendo.

A mi madre y mi hermano.

Índice general de la Tesis

Índice general de la Tesis.....	- 9 -
Introducción.....	- 13 -
1. Fundamentos y métodos de la microscopía de fuerzas atómicas en ultra-alto vacío. ...	- 17 -
1.1 Introducción.....	- 17 -
1.2 Modos dinámicos del microscopio de fuerzas atómicas.....	- 18 -
1.3 Microscopio de fuerzas atómicas en ultra-alto vacío: modulación de frecuencia y desplazamiento de frecuencias.....	- 18 -
1.3.1 Esquema del montaje experimental para FM.....	- 19 -
1.3.2 Relación entre el desplazamiento de frecuencia y las interacciones entre punta y muestra en FM.....	- 21 -
1.4 Corriente túnel en modo dinámico.	- 33 -
1.5 Métodos experimentales del FM-AFM en UHV.....	- 35 -
1.5.1 Obtención de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad.....	- 36 -
1.5.2 Cálculo de la constante de fuerzas de la micropalanca.....	- 37 -
1.5.3 Cálculo de la amplitud de oscilación.	- 38 -
1.5.4 Detección de la dinámica de la micropalanca.....	- 40 -
1.6 Bibliografía	- 43 -
2. Desarrollo de un microscopio de fuerzas atómicas de baja temperatura en ultra-alto vacío.....	- 47 -
2.1 Introducción.....	- 47 -
2.2 Sistema de ultra-alto vacío.....	- 49 -
2.2.1 Cámara de preparación.	- 51 -
2.2.2 Cámara de LT-ncAFM.....	- 55 -
2.3 Microscopio de fuerzas atómicas. Unidad de ncAFM.....	- 60 -

2.3.1 Estructura fija.....	- 62 -
2.3.2 Estructura móvil.....	- 64 -
2.3.3 Unidad del ncAFM.....	- 65 -
2.3.4 Configuraciones del LT-ncAFM.....	- 77 -
2.4 Prueba de rendimiento. Resolución atómica en Ge(111)-c(2x8).....	- 80 -
2.4.1 Microscopía de efecto túnel a temperatura ambiente.....	- 83 -
2.4.2 Microscopía de fuerzas en modo no contacto a temperatura ambiente y baja temperatura.....	- 85 -
2.4.3 Medidas simultaneas de STM y ncAFM a baja temperatura.....	- 87 -
2.5 Bibliografía.....	- 90 -
3. Estudio del contraste a escala atómica con ncAFM en Grafeno/Pt(111)	- 93 -
3.1 Introducción.....	- 94 -
3.2 Grafeno.....	- 96 -
3.3 Sistema grafeno/metal.....	- 98 -
3.1.1 Grafeno/Pt(111).....	- 99 -
3.1.1.1 Crecimiento de Grafeno/Pt(111)	- 100 -
3.1.1.2 Contraste atómico en G/Pt(111) mediante ncAFM.....	- 102 -
3.1.1.3 Disipación en G/Pt	- 112 -
3.1.1.4 Cálculos con modelo multiescala.....	- 116 -
3.4 Conclusiones.....	- 123 -
3.5 Bibliografía.....	- 125 -
4. Resolución sub-molecular con ncAFM:.....	- 131 -
1,3,5-triacina/G/Pt(111).....	- 131 -
4.1 Introducción.....	- 132 -
4.2 Una introducción a la molécula 1,3,5-triacina.....	- 134 -
4.3 Contraste en 1,3,5-triacina/G/Pt(111) mediante ncAFM.....	- 138 -

4.3.1 Procedimiento experimental.	- 138 -
4.3.2 Resolución sub-molecular en 1,3,5-triacina/G/Pt(111) mediante ncAFM.....	- 139 -
4.3.3 Espectroscopía de fuerzas en 1,3,5-triacina.....	- 143 -
4.3.4 Modelo geométrico para la interacción.	- 146 -
4.4 Conclusiones.	- 152 -
4.5 Bibliografía.	- 154 -
Conclusiones generales	- 159 -
Agradecimientos	- 163 -

Introducción.

En 1981 los físicos G. Binnig y H. Rohrer, del laboratorio de IBM en Zurich, desarrollaron el Microscopio de Efecto Túnel (STM), un nuevo concepto de microscopía que permitió, por primera vez, “observar” átomos individuales en el espacio real. Desde su invención, el STM ha destacado por su capacidad para resolver a escala atómica la estructura de superficies en el espacio real, llegando a ser considerado como una herramienta fundamental en la ciencia de superficies. Esta aportación a la ciencia de superficies fue recompensada con el premio Nobel de Física en el año 1986 (compartido con Ernst Ruska, inventor del microscopio electrónico). En ese mismo año, Binnig, de nuevo, junto con otros investigadores, desarrolla el Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM). Aunque el AFM inmediatamente mostró una enorme capacidad para lograr resultados excepcionales tanto en la micro- como en la nano- escala, la obtención de auténtica resolución atómica requirió de un amplio desarrollo instrumental que abarcó casi una década. Fue en 1995 cuando finalmente y de manera simultánea, Giessibl, Kitamura e Iwatsuki fueron capaces de mostrar la capacidad del AFM de resolver atómicamente la superficie de Si(111) 7×7 en ultra-alto vacío (UHV) y a temperatura ambiente. Desde entonces, la incursión de los modos dinámicos ha supuesto un amplio avance en la microscopía de fuerzas, aportando numerosos logros en la nanociencia, entre los que cabe destacar la manipulación e identificación atómica o la resolución estructural de moléculas. A pesar del significativo salto que se ha podido observar en esta técnica gracias a la continua actividad de la comunidad científica, la obtención del contraste a escala atómica mediante AFM en sistemas relativamente complejos continúa siendo objeto de estudio.

La motivación principal de la presente tesis doctoral fue participar en el desarrollo íntegro del que sería el primer microscopio de fuerzas atómicas de 4,2K en condiciones de UHV de España. Un desarrollo instrumental de estas características debe de ser considerado en escalas temporales que abarcan varios años. Así, desde el inicio del diseño del sistema experimental completo, hasta la obtención de las primeras imágenes con resolución atómica en AFM, se abarca un periodo que comprende los cuatro primeros años de la presente tesis doctoral. La implementación de este sistema instrumental de temperaturas criogénicas, nos ha permitido explorar la sensibilidad última del AFM en sistemas bidimensionales, abordando

temas actuales de interés para los cuales la aportación de la microscopía de fuerzas atómicas de baja temperatura en UHV ha resultado determinante.

Esta tesis doctoral queda estructurada en cuatro capítulos. En los dos primeros capítulos se describen los fundamentos del AFM en modulación de frecuencias y el sistema experimental desarrollado. En los dos capítulos posteriores se presentan resultados experimentales originales, obtenidos con el AFM desarrollado durante esta tesis doctoral.

- En el primer capítulo se realiza una introducción a la microscopía de fuerzas atómicas en condiciones de UHV, haciendo hincapié en la descripción de la naturaleza de las fuerzas y sus distintos regímenes de interacción, partiendo de los principios de funcionamiento del AFM en modulación de frecuencias. Posteriormente se detallan algunos aspectos instrumentales básicos y procedimientos experimentales empleados de forma estándar para la extracción de la información relevante al experimento, haciendo énfasis en la correcta detección de la dinámica de la micropalanca.
- En el segundo capítulo se describe, con alto nivel de detalle, el sistema experimental desarrollado como parte fundamental de la presente tesis. Inicialmente se detalla el sistema de UHV que alberga el microscopio y el sistema criogénico para, posteriormente, presentar el diseño de la unidad del AFM de baja temperatura explicando cada uno de sus componentes y funcionalidades. La última parte del capítulo se centra en la puesta a punto, mediante la obtención de imágenes con resolución atómica, del microscopio en sus múltiples modos de operación, poniendo de manifiesto la gran versatilidad que ofrece este sistema.
- El capítulo tercero aborda el estudio mediante medidas realizadas a baja temperatura y ultra-alto vacío con el microscopio descrito en el capítulo anterior y cálculos teóricos, de grafeno epitaxial crecido sobre la superficie de Pt(111), mostrando, por primera vez, la capacidad del AFM de obtener resolución atómica en este sistema bidimensional. La comparación directa con cálculos teóricos, realizados por colaboradores, nos ha permitido identificar la influencia de la interacción local entre el grafeno y el sustrato de platino en la respuesta mecánica del grafeno, átomo a átomo.
- En el cuarto y último capítulo se presentan los resultados de la aplicación del AFM de 5K en la caracterización de sistemas moleculares mediante la obtención de imágenes sobre regiones bien ordenadas de 1,3,5-triacina en la superficie de G/Pt(111). Nuestro AFM ha demostrado su capacidad para obtener imágenes de resolución sub-molecular en el régimen atractivo de fuerzas. En el marco de la interpretación que se hace de los mapas de distribución de carga de

la molécula aislada, se identifica la resolución sub-molecular como resultado de la discriminación a escala atómica en el anillo molecular de la 1,3,5-triacina.

1. Fundamentos y métodos de la microscopía de fuerzas atómicas en ultra-alto vacío.

1.1 Introducción.

El microscopio de fuerzas atómicas (AFM) surge en el año 1986¹ como método de caracterización de superficies en el que se mide la interacción entre una punta nanoscópica y la superficie. Aunque en sus inicios era considerado como una técnica complementaria al microscopio de efecto túnel (STM)², el AFM ha extendido enormemente su campo de aplicaciones, y en la actualidad es empleado en la caracterización de todo tipo de muestras en superficie, desde muestras biológicas³ hasta superficies de metales⁴, aislantes⁵, óxidos⁶ y semiconductores⁷

1.2 Modos dinámicos del microscopio de fuerzas atómicas.

En el modo dinámico (dAFM), la nanopunta, situada cerca del final libre de una micropalanca en voladizo, es excitada a su frecuencia de resonancia libre con una amplitud determinada. Dado que tanto la frecuencia de resonancia como la amplitud pueden variar cuando la nanopunta es afectada por un potencial externo, se puede distinguir entre dos diferentes modos de operación dinámicos, dependiendo del parámetro de control utilizado: Modulación en Amplitud (AM) y Modulación en Frecuencias (FM).

En el modo AM, la excitación de la micropalanca se mantiene constante (tanto en amplitud como en frecuencia). En esta situación la interacción entre punta y muestra se refleja en un cambio en la amplitud de oscilación. Utilizando esta para controlar la distancia entre punta y muestra mientras se realiza un barrido en el plano de la superficie, se obtienen imágenes de la topografía de la superficie explorada.

Cuando el AFM es operado en el modo FM, también llamado modo de no contacto (ncAFM), la amplitud de la oscilación de la micropalanca se mantiene constante mediante un circuito de realimentación. En este caso, la interacción entre punta y muestra produce un desplazamiento de la frecuencia de resonancia de la micropalanca (Δf). La topografía de la superficie de la muestra es explorada utilizando Δf como parámetro de control de la distancia entre punta y muestra.

1.3 Microscopio de fuerzas atómicas en ultra-alto vacío: modulación de frecuencia y desplazamiento de frecuencias.

Para la correcta caracterización de superficies e intercaras en la nanoescala, es condición imprescindible la minimización del número de impurezas que pueblan la superficie. La preparación de superficies bien definidas sin contaminantes requiere de condiciones de ultra-alto vacío (UHV) donde la presión ambiental es del orden de 10^{-10} - 10^{-11} Torr⁸. La respuesta de la micropalanca a cambios en la frecuencia y en la amplitud es proporcional al factor de calidad de la micropalanca Q , de modo que cuando el sistema es perturbado aparecen estados

transitorios en la oscilación, cuyo tiempo de decaimiento τ viene dado por ⁹:

$$\tau = 2Q/f_0 \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde f_0 es la frecuencia de resonancia libre de la micropalanca. Si $Q \approx 10^5$ y $f_0 \approx 10^5 \text{ Hz}$ (valores típicos en UHV) se tiene $\tau \approx 2 \text{ s}$, que corresponde al tiempo requerido para que desaparezcan los estados transitorios. Es por esto que la adquisición de datos en AM-AFM en UHV requiere de tiempos excesivamente largos para un experimento típico.

En cambio en el modo FM, desarrollado por Albrecht *et al*¹⁰, los cambios en la frecuencia de resonancia no son afectados por los términos transitorios en la amplitud, por lo que el tiempo necesario para la adquisición de datos sólo depende del demodulador de frecuencia (ver [sección 1.3.1](#)).

Gracias a la aplicación del FM en condiciones de UHV, casi simultáneamente en el año 1995, Giessibl⁷, Kitamura e Iwatsuki¹¹ en Si(111)7x7 y Sugawara en InP(110)¹² demostraron la posibilidad de obtener imágenes con auténtica resolución atómica de una superficie.

Desde entonces el FM ha experimentado un crecimiento progresivo, de modo que a día de hoy se presenta como una herramienta versátil para la caracterización de superficies a escala atómica de semiconductores¹³, aislantes¹⁴, metales¹⁵, sistemas bidimensionales tipo grafeno⁶ y que además permite la manipulación a escala atómica¹⁶, identificación atómica¹⁷ o la obtención de resolución intramolecular¹⁸ y subatómica¹⁹.

1.3.1 Esquema del montaje experimental para FM.

Como se ha descrito anteriormente en este capítulo, el FM es un modo dinámico del AFM en el que la micropalanca es excitada siempre en resonancia mientras la amplitud de oscilación se mantiene constante. Estos dos requisitos elevan la complejidad del sistema instrumental en relación a otros métodos basados en microscopía de proximidad.

En la [figura 1.1a](#) se muestra un diagrama de bloques del esquema instrumental utilizado en la presente tesis para realizar las medidas en FM. En este, un actuador piezoeléctrico excita mecánicamente una micropalanca en voladizo sobre la cual, cerca del final libre, está la nanopunta. La vibración de la micropalanca es detectada, en nuestro caso, mediante interferometría óptica (ver [sección 1.5.4](#)). El detector genera una señal de voltaje AC con la información relevante de la dinámica de la micropalanca, en este caso, la amplitud (A), la fase

(Φ) y la frecuencia de la oscilación (f).

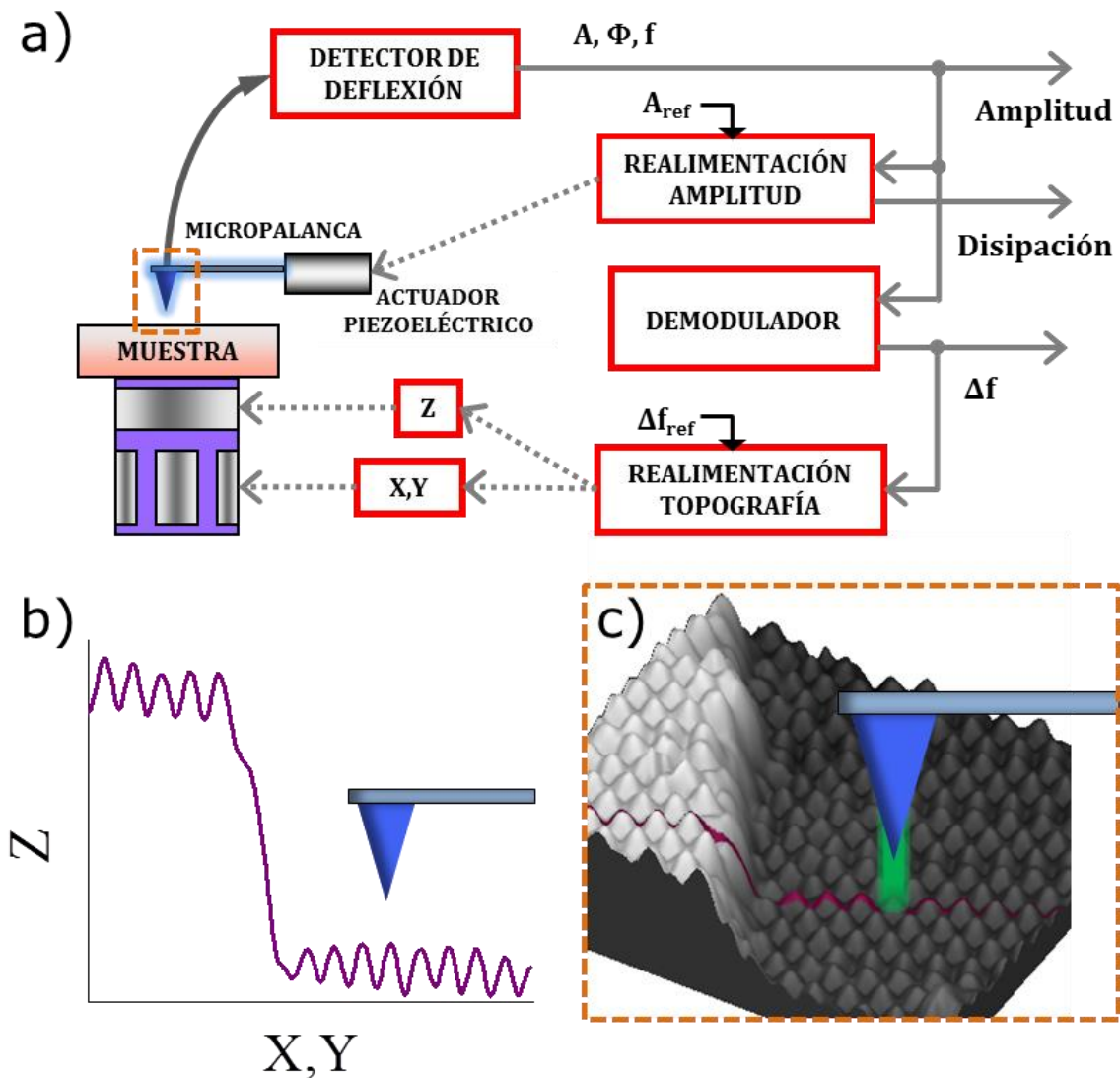


Figura 1.1 **Microscopía de fuerzas atómicas en modulación de frecuencia.** –a) Diagrama de bloques de los lazos de realimentación de amplitud y topográfico de un AFM modulado en frecuencias. La oscilación de la micropalanca es registrada por un detector que genera una señal de la Amplitud, Fase y Frecuencia de la vibración. La amplitud se mantiene constante mediante un lazo de realimentación y un actuador piezoeléctrico encargado de excitar la micropalanca. Tanto la excitación como la amplitud son observables de los canales disipación y amplitud respectivamente. El desplazamiento en frecuencia (Δf) registrado por un demodulador de frecuencia es utilizado por un lazo de realimentación topográfico. Tanto Δf como la topografía son observables del experimento. –b) Corrección topográfica en el eje Z a lo largo de una línea de barrido X,Y . Esta corrección en el eje Z es consecuencia de la condición de mantener Δf constante. –c) Imagen de topografía con resolución atómica formada por perfiles de la corrección topografía.

La salida del detector es conducida a un lazo de realimentación que compara la amplitud con un valor de referencia y se genera un voltaje tal que iguala ambas. La salida del lazo de realimentación de amplitud excita la vibración de la micropalanca a través de un actuador piezoeléctrico. Para que la micropalanca se encuentre siempre en resonancia, se aplica un desfase de $\pi/2$ entre la señal de entrada y la señal de salida del lazo.

Simultáneamente, un demodulador, que consiste en un lazo de seguimiento de fase (PLL), registra la frecuencia de la oscilación. La salida del demodulador es directamente el desplazamiento en la frecuencia de resonancia de la micropalanca respecto a la resonancia libre $\Delta f = (f - f_0)$. Dado que $\Delta f = \Delta f(d)$, siendo d la distancia punta-muestra, sirve como variable de control de un circuito de realimentación de topografía, donde se genera una señal que, actuando sobre un piezoeléctrico, varía la distancia entre punta y muestra de modo que el Δf observado se iguale a un valor de referencia. Los cambios registrados en la distancia punta-muestra a lo largo de una línea de barrido (ver [fig. 1.1b](#)) corresponden a un trazo de una imagen en tres dimensiones de la zona de la muestra explorada, como se observa en la [figura 1.1c](#).

1.3.2 Relación entre el desplazamiento de frecuencia y las interacciones entre punta y muestra en FM.

Para la correcta caracterización de las imágenes obtenidas se requiere de un mecanismo que relacione las interacciones entre punta y muestra con el observable experimental: el desplazamiento de la frecuencia de resonancia Δf .

La [figura 1.2](#) muestra un modelo sencillo, adaptado de Hölscher *et al.*²⁰, que relaciona Δf como resultado de una perturbación en el movimiento oscilatorio de la punta. En 1.2a, una punta montada sobre una micropalanca oscila en torno a la posición de equilibrio d , con una amplitud A a una distancia que varía entre D y $D+2A$ sobre una superficie plana. Si D es lo suficientemente grande como para considerar que la superficie no interacciona con la punta, entonces la micropalanca oscila libremente correspondiendo su movimiento al causado por un potencial parabólico (línea de puntos azules en [figura 1.2b](#)). En este caso el movimiento de la punta está descrito por una curva sinusoidal con una frecuencia f_0 . Cuando la punta se acerca suficientemente a la muestra (disminuye D), aparece una componente Z de la interacción entre la punta y la muestra. En este caso, el potencial efectivo en la punta viene

dato por el potencial parabólico debido a la oscilación libre y el potencial de interacción entre la punta y la muestra (línea roja de puntos en la [figura 1.2b](#)). Este potencial efectivo, que difiere del inicial, muestra una forma asimétrica (línea negra discontinua en la [figura 1.2b](#)). Como resultado de este potencial efectivo, la oscilación no es armónica y su frecuencia depende ahora de la amplitud de oscilación A , de modo que $\Delta f = \Delta f(D, A)$. Como en FM la amplitud se mantiene constante mediante un lazo de realimentación, entonces $\Delta f = \Delta f(D)$.

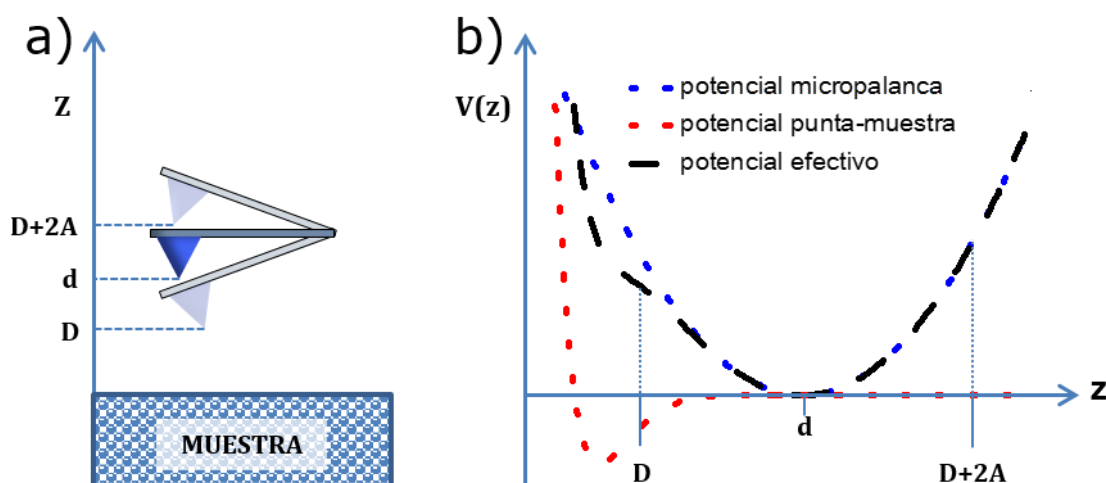


Figura 1.2 Origen del desplazamiento en frecuencias en FM. –a) Oscilación de una punta con amplitud A sobre una muestra en torno a la posición de equilibrio d . –b) El desplazamiento en frecuencias es causado por el potencial de interacción punta-muestra (línea de puntos roja) el cual altera el potencial armónico de la micropalanca (línea azul de puntos). Por lo tanto la punta se mueve en un potencial asimétrico y no armónico (línea negra discontinua) en torno a la posición de equilibrio d . Figura adaptada de Hölscher et al²⁰.

El potencial de interacción en la punta mostrado en la [figura 1.2b](#) es un modelo simplificado de la interacción real. En un experimento de AFM la interacción total entre punta y muestra resulta más compleja. Esta interacción viene dada por diferentes tipos de fuerzas. De entre los tipos de fuerzas a los que es accesible el AFM en UHV, se pueden distinguir *grosso modo* entre dos: las conocidas como fuerzas de largo alcance (interacción electrostática, interacción de van der Waals, interacciones magnéticas, fuerzas capacitivas...), debidas a la interacción de muchos átomos; y fuerzas de corto alcance (potencial de interacción de Lennard-Jones)

debidas a la interacción átomo-átomo, a las que generalmente se les identifica como las causantes del contraste atómico en FM.

Considerando que la fuerza total es la suma de las interacciones de corto y largo alcance se puede escribir:

$$F_{total} = F_{elec.} + F_{vdW} + F_{L-J}. \quad (\text{Ec. 1.2})$$

donde $F_{elec.}$, F_{vdW} y F_{L-J} son las fuerzas electrostáticas, de van der Waals y de Lennard-Jones respectivamente.

1.3.2.1 Interacción electrostática.

La interacción electrostática tiene su origen en la diferencia en el potencial de contacto (CPD) entre punta y muestra.

En un modelo sencillo, la nanopunta es una esfera de radio R situada a una distancia z de la superficie. Siendo $z < R$, la interacción electrostática se puede aproximar por²¹:

$$F_{elec.}(z) = -\frac{\pi\epsilon_0 R}{z} (U_{bias} - U_{CPD})^2 \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Donde ϵ_0 es la permeabilidad del vacío, y U_{bias} , U_{CPD} el voltaje bias aplicado entre punta y muestra y la diferencia de potencial de contacto respectivamente. Eligiendo $U_{bias} = U_{CPD}$ se cancela la contribución electrostática de la interacción total. En la [sección 1.3.2](#) se muestra como realizar este procedimiento en un experimento de FM.

1.3.2.2 Interacción de van der Waals.

La interacción de van der Waals (vdW) es causada por fluctuaciones en el momento dipolar de los átomos y su polarización mutua. A nivel atómico, las fuerzas de van der Waals son consideradas interacciones débiles, responsables de algunos enlaces no covalentes entre átomos o moléculas.

Considerando la punta como una esfera de radio R homogénea, sobre una superficie plana a una distancia z de esta, la fuerza de van der Waals entre punta y muestra viene dada por^{9, 22}:

$$F_{vdW}(z) = -\frac{H R}{6z^2} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

siendo H la constante de Hamaker que depende de la polarizabilidad y densidad de los materiales (punta y muestra).

A diferencia de la interacción electrostática, en un experimento de dAFM no es posible anular completamente la interacción de van der Waals. Sin embargo la [ecuación 1.4](#) muestra que es posible minimizar la interacción utilizando puntas afiladas cuyo radio de curvatura R en el ápice sea pequeño, de manera que se consigue incrementar la sensibilidad a las interacciones de corto alcance. Sin embargo, dado que muchas veces las puntas se degradan haciéndose más gruesas (por pequeños choques con la superficie debidos a inestabilidades en la distancia entre punta y muestra) las puntas utilizadas muestran resolución atómica solo durante un cierto tiempo y deben ser reemplazadas.

1.3.2.3 Fuerzas de corto alcance.

Mientras que la interacción electrostática y la interacción de van der Waals son fuerzas en las que intervienen una cantidad considerable de átomos de la muestra y de la punta, las interacciones de corto alcance son aquellas que tienen lugar sólo entre el último átomo del ápice de la punta y el átomo más sobresaliente en la superficie.

Las interacciones de corto alcance marcan el inicio del enlace químico y son, por tanto, dependientes de la identidad química del átomo de la punta y el átomo de la muestra involucrados.

Dado que no existe una expresión sencilla que describa todos los posibles efectos a tener en cuenta en la interacción entre dos partículas atómicas a distancias del orden del angstrom (10^{-10}m), es habitual aproximar el comportamiento a un potencial de Lennard-Jones²², el cual describe un término atractivo ($\propto z^{-6}$), y un término repulsivo debido a la repulsión de Pauli ($\propto z^{-12}$):

$$U_{L-J} = -E_{\text{enlace}} \left(2 \frac{\sigma^6}{z^6} - \frac{\sigma^{12}}{z^{12}} \right) \quad (\text{Ec. 1.5})$$

Siendo σ la distancia de equilibrio. Aunque, el potencial de Lennard-Jones no describe exactamente las interacciones de corto alcance, sí que se comprueba mediante la espectroscopía de fuerzas (como se mostrará en la sección siguiente), que la interacción entre la punta y la muestra cualitativamente se comporta como este potencial.

1.3.2.4 Espectroscopía de fuerzas en modo dinámico.

Se denomina espectroscopía de fuerzas a la caracterización de la interacción entre punta y muestra en función de la distancia. Dado que en un experimento de FM el observable es Δf , se requiere de una relación que conecte este con la fuerza de interacción. Cuando el AFM opera en modo estático (la punta no es excitada con ninguna vibración), la interacción entre la punta y la muestra es determinada por la respuesta mecánica de la micropalanca²³. Sin embargo, cuando el gradiente de fuerza supera el valor de la constante elástica de la micropalanca, en el régimen atractivo de la fuerza ocurre un salto al contacto, haciendo inaccesible experimentalmente la parte más relevante de la interacción (la creación del enlace atómico). Aunque el salto al contacto puede ser evitado mediante el uso de micropalancas con un alto valor de la constante elástica, esto tiene un efecto negativo ya que reduce ostensiblemente la sensibilidad en las medidas.

Como solución al problema del salto al contacto, sin perder sensibilidad en las medidas, surgen los modos dinámicos del AFM. En el caso del FM, pequeños cambios en la frecuencia de resonancia de la micropalanca pueden ser detectados con una gran sensibilidad. Como se vio en la [sección 1.3.2](#), la frecuencia de resonancia de la micropalanca es modificada por la acción de un potencial de interacción entre la punta y la muestra.

En comparación con el caso estático, en ncAFM, no resulta evidente la caracterización de las fuerzas de interacción mediante el desplazamiento de la frecuencia de resonancia. Es por ello que se requiere de un método que nos permita conectar el parámetro físico relevante (fuerza de interacción entre punta y muestra) con los observables experimentales (desplazamiento de la frecuencia de resonancia). Esta relación, que depende de la amplitud de oscilación y la constante elástica de la micropalanca, fue derivada por primera vez por Giessibl²⁴:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_{res}} = -\frac{1}{\pi ak} \int_{-1}^1 F(z + a(1+u)) \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} du \quad (\text{Ec. 1.6})$$

donde k es la constante elástica de la micropalanca, F es la fuerza de interacción entre la punta y la muestra, ω_{res} es la frecuencia de resonancia libre de la micropalanca, $\Delta\omega$ es el desplazamiento de la frecuencia de resonancia por la acción del potencial de interacción, a la amplitud de la oscilación de la micropalanca y z la distancia más cercana entre punta y muestra durante la oscilación. Esta relación es válida para cualquier valor de la amplitud de oscilación, pero para extraer el valor de la fuerza de interacción necesita ser invertida.

La inversión de la [ecuación 1.6](#) fue resuelta por Sader y Jarvis²⁶, obteniendo una expresión explícita para la fuerza en términos del desplazamiento de la frecuencia de resonancia:

$$F(z) = 2k \int_z^\infty \left(1 + \frac{a^{\frac{1}{2}}}{8\sqrt{\pi(t-z)}} \right) \Omega(t) - \frac{a^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2(t-z)}} \frac{d\Omega(t)}{dt} dt \quad (\text{Ec. 1.7})$$

donde $\Omega(t) = \Delta\omega(t)/\omega_{res}$.

Esta expresión es válida para cualquier valor de la amplitud e independiente de la naturaleza de la fuerza. La fuerza calculada mediante la expresión de Sader y Jarvis corresponde a la fuerza de interacción entre punta y muestra a una distancia z que corresponde a la posición más cercana entre punta y muestra durante el ciclo de oscilación.

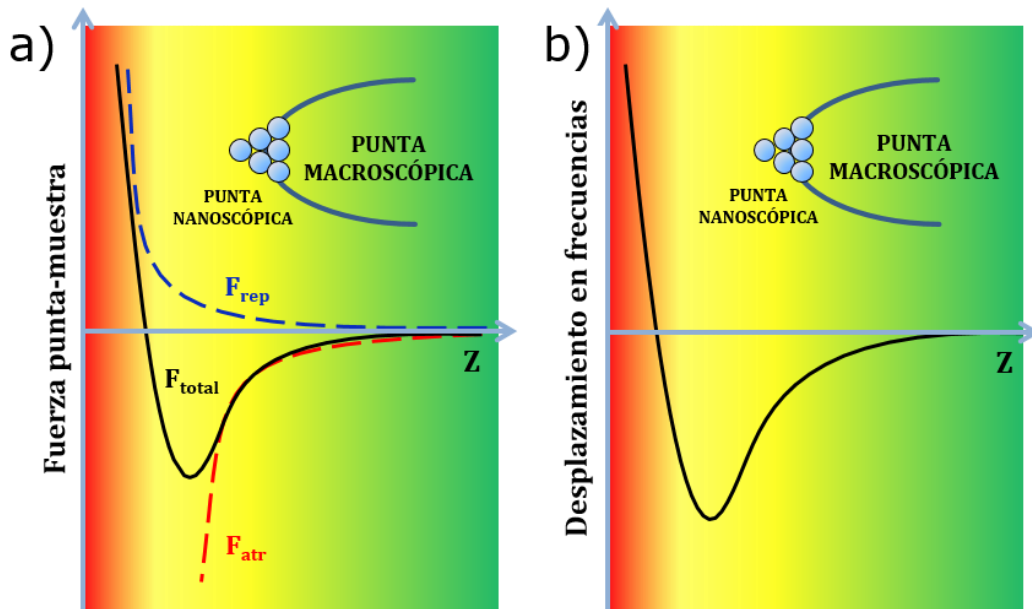


Figura 1.3 Relación entre fuerzas y desplazamiento en frecuencia. –a) Dibujo esquemático de la fuerza de interacción punta-muestra. La interacción es separada en 3 zonas por colores: (verde) interacciones de largo alcance gobernadas por la geometría de la punta macroscópica. (amarillo) interacciones de corto alcance determinadas por la geometría y composición de la nanopunta. (rojo) interacciones repulsivas gobernadas por la repulsión de Pauli. La fuerza total F_{total} resulta de la superposición de una fuerza atractiva F_{atr} y una repulsiva F_{rep} . –b) Dibujo típico característico de $\Delta f = \Delta f(z)$. Las imágenes de topografía con resolución atómica son, generalmente obtenidas manteniendo la distancia punta-muestra dentro de la zona amarilla. Figura adaptada de la tesis doctoral de Stefan Torbrügge²⁵.

La [figura 1.3](#) muestra una representación esquemática de la relación entre la fuerza de interacción de la punta y la muestra, $F(z)$, con el desplazamiento en frecuencias, Δf , observado experimentalmente en función de la distancia z . De derecha a izquierda aparecen los distintos regímenes de interacción entre punta y muestra: sobre fondo verde aparece la zona de fuerzas de largo alcance, debida principalmente a la interacción de la muestra con la punta macroscópica e incluyen fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas; seguidamente, y sobre fondo amarillo, la zona donde la fuerza dominante es descrita por un potencial de Lennard-Jones y es debida a la interacción de la nanopunta con la superficie de la muestra; por último, sobre fondo rojo, una zona donde las fuerzas son puramente repulsivas debidas a la repulsión de Pauli. Se debe explorar esta última zona durante el experimento con cuidado, pues es fácil que las fuerzas repulsivas produzcan cambios conformacionales en la punta o en la muestra. Es, por tanto, la zona sobre fondo amarillo la que resulta frecuentemente de interés para la caracterización de la muestra a la escala atómica ya que marca el inicio del enlace químico.

En la [figura 1.4](#) se muestra la comparación de un conjunto de 10 curvas de espectroscopía de fuerzas sobre una misma posición específica en la superficie con el promedio de estas (ver [figura 1.4a](#)). Estas curvas de espectroscopía han sido obtenidas durante la realización de la presente tesis y representan una muestra de las curvas de espectroscopía obtenidas típicamente. Como se puede ver en la [figura 1.4b](#), el promedio de las curvas reduce la dispersión de los datos después de utilizar el método de inversión de la [ecuación 1.7](#).

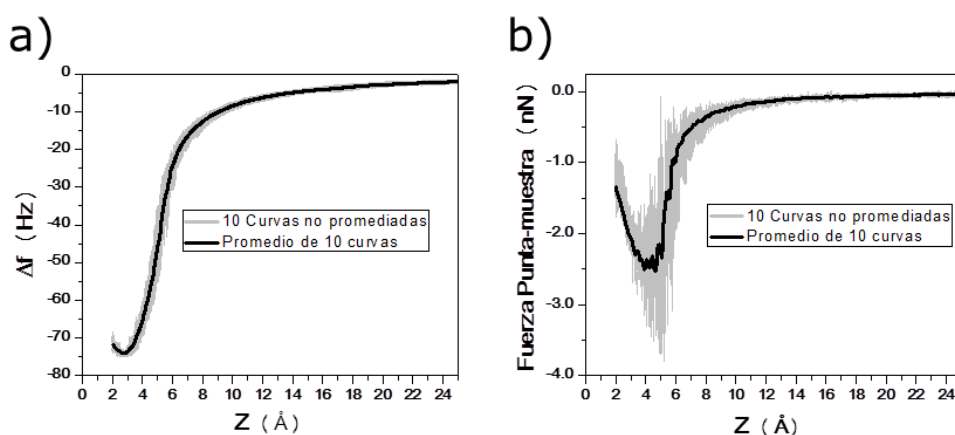


Figura 1.4 Espectroscopía de fuerzas. –a) Conjunto de 10 curvas Δf - z obtenidas durante la presente tesis comparadas con una curva promedio. –b) Conjunto de 10 curvas F - z calculadas a partir de las curvas presentadas en a) comparadas con la curva obtenida de su promedio.

Generalmente en FM se atribuye el contraste atómico a la sensibilidad de la punta a las interacciones de origen químico⁹. Las fuerzas de corto alcance reflejan el comportamiento y las propiedades mecánicas de la materia a la escala atómica¹⁷. Las fuerzas de corto alcance pueden ser cuantitativamente obtenidas de los datos experimentales mediante la sustracción de las contribuciones de largo alcance de la fuerza total²⁷.

Durante la adquisición, la fuerza electrostática es minimizada mediante la compensación de la CPD entre punta y muestra aplicando el correspondiente voltaje bias (voltaje aplicado entre punta y muestra). Se procede registrando una curva de Δf en función del voltaje bias sin variar la distancia punta-muestra, como en la [figura 1.5](#). En ésta, Δf , muestra una dependencia parabólica con respecto al voltaje bias que se ajusta a una ecuación del tipo^{28, 29}:

$$\Delta f = p \times (V_{bias} - V_{CPD})^2 + \Delta f_0 \tag{Ec. 1.8}$$

donde p es una constante de proporcionalidad, V_{CPD} la diferencia de potencial de contacto y V_{bias} el voltaje aplicado entre punta y muestra. Del ajuste se extrae el valor V_{bias} que anula la interacción electrostática debida a la diferencia de potencial de contacto. En muestras homogéneas la CPD, que depende de la composición de la punta y de la muestra, es también homogénea, pero en muestras heterogéneas se comprueba que puede haber diferencias en la CPD en posiciones específicas del sustrato³⁰, incluso a escala atómica²⁸. La caracterización de los cambios en los valores de la CPD en muestras heterogéneas , ha dado origen a la microscopía de fuerzas de sonda Kelvin (KPFM)³¹.

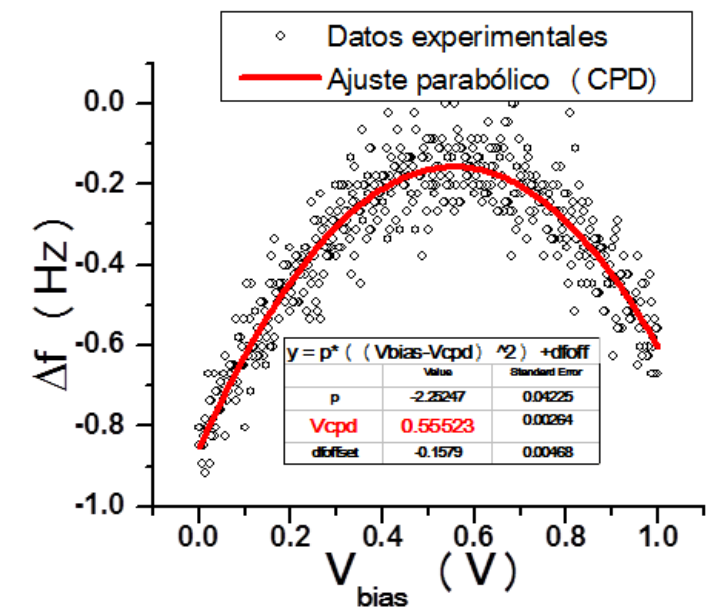


Figura 1.5 Minimización de la interacción electrostática debida a la CPD- Curva experimental Δf - V_{bias} y su correspondiente ajuste parabólico.

Del ajuste se obtiene la diferencia de potencial de contacto (CPD) entre punta y muestra $V_{CPD}=0,55V$.

Como se mostró en la [sección 1.3.2.2](#), no es posible anular completamente la interacción de van der Waals durante el experimento, aunque si es posible minimizarla utilizando puntas afiladas. Para cuantificar la fuerza de corto alcance es necesario sustraer la interacción de van der Waals de los datos experimentales³².

Para llevar a cabo este procedimiento se deben aceptar dos premisas: la primera es que las fuerzas de largo y de corto alcance son independientes entre sí; la segunda es que a distancias entre punta y muestra grandes la micropalanca solo es sensible a interacciones de largo alcance.

En la [figura 1.6](#) se muestra un ejemplo obtenido durante la realización de la presente tesis donde se ha extraído la fuerza de corto alcance (en verde) de la fuerza total (en negro). Un ajuste apropiado de la fuerza total en la región de largo alcance utilizando un modelo analítico (ver [ecuación 1.4](#)) de la interacción de van der Waals (en azul en la [figura 1.6](#))³² nos proporciona una buena aproximación para caracterizar la contribución de las fuerzas de largo alcance. Finalmente, se sustrae este ajuste de la fuerza total registrada sobre todo el rango de distancias entre punta y muestra para obtener la fuerza de corto alcance.

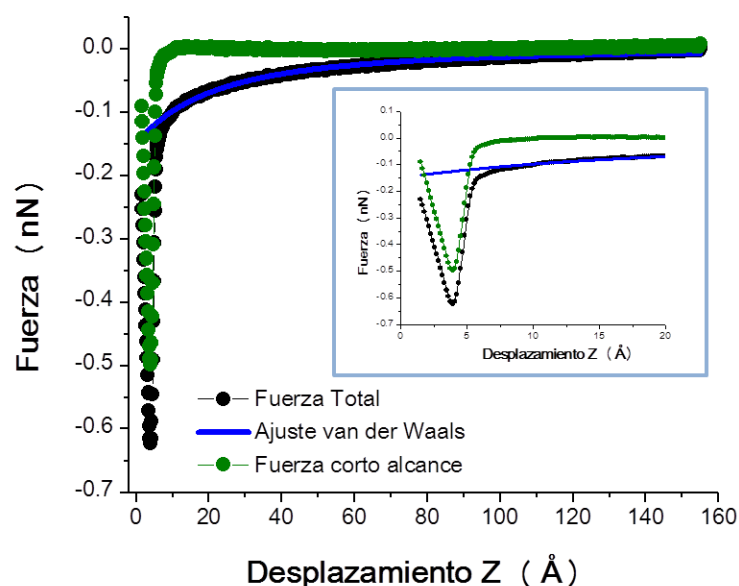


Figura 1.6 Obtención de la fuerza de corto alcance. En negro, curva F-z obtenida durante la presente tesis. En azul se muestra el ajuste, según la ecuación 1.4 de las fuerzas de largo alcance debidas a van der Waals sobre la fuerza total. En verde se muestra la fuerza de corto alcance resultado de la sustracción de la interacción de largo alcance de la fuerza total. En el recuadro se muestra una ampliación de la figura.

1.3.2.5 Disipación.

Adicionalmente a la fuerza de interacción, en un experimento de FM-AFM se tiene acceso a la disipación entre punta y muestra. Se llama canal de disipación a la energía entregada por el actuador piezoeléctrico a fin de mantener constante la amplitud de oscilación de la micropalanca.

En AFM en modo contacto tienen lugar efectos disipativos: una parte del trabajo realizado por las fuerzas se convierte en calor⁹.

Pero en ncAFM, donde la estructura de la punta permanece estable debido a la ausencia de contacto, también aparecen efectos disipativos. Estos pueden aparecer a distancias entre punta y muestra relativamente grandes donde las fuerzas de interacción son debidas a interacciones de largo alcance. En 1991, Denk y Pohl demostraban como la oscilación de una punta metálica sobre una muestra semiconductora podía verse amortiguada bajo una interacción electrostática³³. Más tarde, Stowe *et al* en 1999 mostraban la dependencia de la disipación con el voltaje bias, la concentración de dopantes y la distancia punta-muestra³⁴.

Aunque estos estudios pioneros demuestran y confirman la aparición de disipación en la oscilación de la micropalanca debido a la acción de interacciones de largo alcance, trabajos posteriores presentan datos de disipación también a escala atómica. El origen de la disipación a escala atómica observada en experimentos de ncAFM está sometido aún a debate científico³⁵. Dos son los argumentos más utilizados para el origen de la disipación a la escala atómica: fricción estocástica e histéresis debida a adhesión ³⁶.

En la fricción estocástica, la energía es disipada por las fluctuaciones térmicas de los átomos de la superficie y de la punta. Sin embargo, todas las estimaciones arrojan valores de la energía de disipación en torno a 10^{-8} a 10^{-9} eV/ciclo muy inferior a los valores que normalmente se observan en los experimentos que suele estimarse en 0,1-1eV/ciclo.

Trabajos pioneros en el FM-AFM realizados por Durig *et al*³⁷, Sasaki y Tsukada³⁶, asumen que la aparición de contraste atómico en la energía disipada durante la oscilación de la micropalanca puede estar originado en la irreversibilidad de la fuerza de interacción entre punta y muestra durante el ciclo de oscilación. Posteriormente, Kantorovich y Trevethan³⁸ usando simulaciones atomísticas, obtuvieron valores de la disipación similares a los obtenidos experimentalmente considerando histéresis en la fuerza originada por la existencia de dos o más soluciones en la interacción punta-muestra durante el alejamiento y

acercamiento de la punta durante el ciclo de oscilación. Esto ocurre cuando la distancia punta-muestra alcanza un valor crítico (generalmente muy pequeño) de modo que la energía disipada se entiende como adhesión entre punta y muestra.

Esto sugiere que las imágenes de disipación a la escala atómica junto, con medidas espectroscópicas pueden proporcionar información acerca de la respuesta mecánica de la superficie a contactos individuales con el ápice de la punta a escala atómica. Esta información debe de estar relacionada con la naturaleza, o posibles variaciones locales de la estructura, de los átomos de la superficie³⁹.

La [figura 1.7](#) muestra un esquema de disipación por adhesión: en 1.7a se muestra la interacción punta-muestra durante el recorrido de la punta en un ciclo de oscilación. Durante el ciclo, la punta inicialmente se acerca hacia la muestra, recorriendo la trayectoria (explorando el potencial de interacción) marcado en gris (acercando) explorando las posiciones Q_1 , $Q_2...$ hasta Q_5 , donde alcanza su posición de máximo acercamiento hacia la muestra. Si en este punto la interacción punta-muestra alcanza el mencionado valor crítico, es posible que el potencial de interacción se vea alterado, de modo que durante el alejamiento la punta recorra una trayectoria diferente como la marcada en negro en la [figura 1.7](#) (alejando). En 1.7b se muestra el diagrama de fases correspondiente del sistema punta muestra. En él se distinguen dos mínimos energéticos A y B para cada posición Q_i separados por una barrera de potencial. Cuando la punta explora los diferentes puntos de la trayectoria marcada en 1.7a, durante el acercamiento hacia la muestra, estos mínimos evolucionan en cuanto a sus valores energéticos relativos. Cuando la distancia punta-muestra es igual a Q_5 , la barrera ha disminuido lo suficiente para que ahora el sistema se desplace a un nuevo mínimo energético B de modo que, durante la trayectoria recorrida por la punta durante el alejamiento, el sistema queda fijado hasta que se restaura la configuración inicial en Q_1 , donde de nuevo el sistema se desplaza desde el mínimo B hacia el A. La superficie encerrada por las curvas en el recorrido de acercamiento y alejamiento es la disipación del sistema punta-muestra. Esto es un ejemplo en el cual la disipación es debida a histéresis reversible en el sistema punta-muestra para cada ciclo de oscilación.

Sea cual sea el origen de la disipación, siempre podremos cuantificarla a través de la energía de excitación del actuador piezoeléctrico.

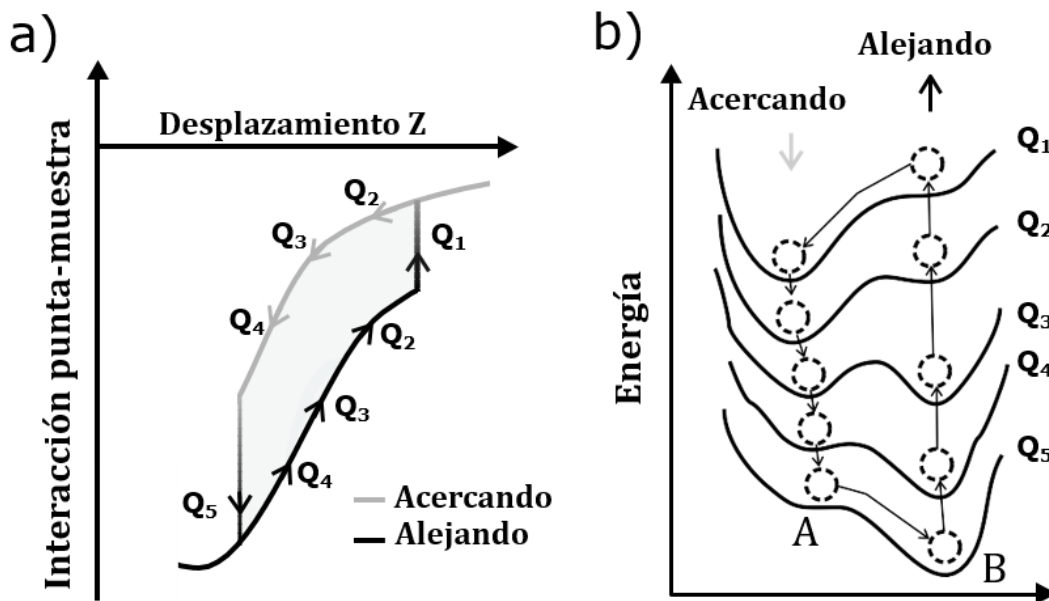


Figura 1.7 **Disipación debida a histéresis en la fuerza entre punta y muestra.** –a) Esquema de la dependencia de la fuerza frente a la distancia. –b) Curvas de energía potencial a distancias punta-muestra fijas $Q_1 > \dots > Q_5$ mostrando la evolución de dos mínimos energéticos A y B. En gris se muestra el recorrido durante el acercamiento de la punta hacia la muestra y el negro el alejamiento durante un ciclo de oscilación de la micropalanca. A grandes distancias Q_1 el sistema se posiciona en el mínimo de energía A. Durante el recorrido de acercamiento la barrera de potencial que separa ambos mínimos evoluciona. A una distancia Q_5 la barrera de potencial es tal que el mínimo de energía del sistema se desplaza desde A hacia B. Durante el alejamiento, se restaura la configuración energética inicial y a la distancia Q_1 el mínimo de energía se desplaza desde B hacia A. La disipación debida a este proceso reversible es determinada por el área encerrada por las curvas de fuerza-distancia. Figura adaptada de la tesis doctoral de Stefan Torbrügge²⁵.

La energía disipada E_0 debida a fricciones internas en una micropalanca con oscilación libre viene dada por:

$$E_0 = \pi \frac{kA^2}{Q} \quad (\text{Ec1.9})$$

siendo k la constante elástica de la micropalanca, A la amplitud de oscilación y Q el factor de calidad del resonador.

La energía de disipación E , causada por la interacción punta-muestra puede ser calculada como⁴⁰:

$$E = E_0 \left[\frac{V_{exc}}{V_{exc,0}} - \frac{f}{f_0} \right] \approx E_0 \left[\frac{V_{exc} - V_{exc,0}}{V_{exc,0}} \right] \quad (\text{Ec1.10})$$

donde $V_{exc,0}$ es el valor del voltaje rms aplicado al actuador piezoeléctrico para mantener una amplitud A en la oscilación libre de la micropalanca. V_{exc} corresponde al valor del voltaje rms aplicado por el lazo de realimentación para mantener la amplitud de oscilación constante durante las medidas en FM. La aproximación en la [ecuación 1.10](#) es válida cuando $f/f_0 \approx 1$.

Aunque la disipación puede ser calculada, sin embargo, en la práctica resulta difícil experimentalmente discernir si el origen de esta se debe a la existencia de varias soluciones de la fuerza de interacción punta-muestra durante un ciclo de oscilación⁴¹ de la punta, de modo que resulta indispensable la comparación rigurosa con simulaciones atomísticas.

El análisis cuantitativo de las fuerzas de interacción y de la disipación en el sistema punta-muestra requiere de la caracterización de ciertos parámetros involucrados en la dinámica de la micropalanca. En la siguiente sección se explican los procedimientos seguidos en la presente tesis para la obtención de dichos parámetros.

1.4 Corriente túnel en modo dinámico.

Cuando la distancia entre una punta metálica y una muestra, sobre las que se ha aplicado una diferencia de potencial, se acercan a distancias de unos pocos nanómetros, existe una probabilidad no nula de que un electrón fluya a través de la barrera de potencial creada por el vacío, debido a lo que se conoce como efecto túnel. Este flujo de electrones produce una corriente cuya intensidad dependerá de la anchura y altura de la barrera de potencial entre punta y muestra. La exploración de la punta metálica sobre la superficie conductora, a una altura de unos pocos nanómetros, mientras se registra la corriente túnel es el fundamento del funcionamiento del microscopio de efecto túnel (STM)². Sin embargo, el flujo de electrones produce que el nivel de Fermi tanto de la punta metálica como de la muestra se igualen y la corriente neta se anule. Por este motivo es imprescindible aplicar un potencial externo, voltaje bias, que permita el flujo de electrones. De este modo, y desplazando la punta sobre la muestra, se obtiene un registro de la densidad de estados electrónicos cerca del nivel de Fermi

en posiciones específicas en la muestra, esto es la densidad local de estados (LDOS). Dado que la corriente túnel muestra una fuerte dependencia con la distancia entre punta y muestra el STM⁴² es capaz de una gran resolución espacial⁴³.

Cuando la punta metálica es excitada, es posible realizar medidas tanto de FM-AFM como de STM simultáneamente, de modo que se tiene acceso tanto a los gradientes de fuerza como a la LDOS de la muestra. Sin embargo en modo dinámico la distancia entre punta y muestra no es constante durante el ciclo de oscilación y, por tanto, la corriente túnel registrada es menor que la observada en experimentos previos de STM^{44, 45}. A la corriente túnel registrada se le denomina corriente túnel promedio y a la corriente túnel que fluye entre punta y muestra para cada distancia durante el ciclo de oscilación se le denomina corriente túnel instantánea, y ambas se relacionan por medio de la amplitud de la oscilación.

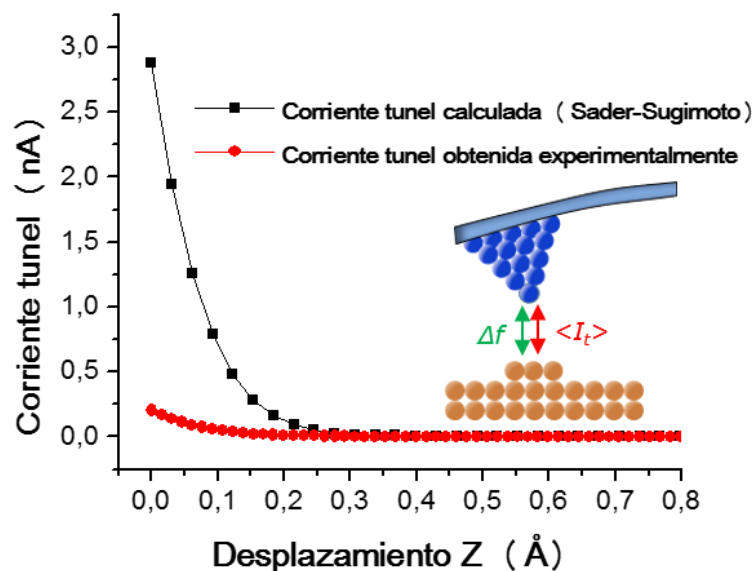


Figura 1.8 Corriente túnel promedio e instantánea. Curva de corriente túnel frente a desplazamiento entre punta y muestra. En rojo se muestra la corriente túnel promedio observada experimentalmente con una punta metalizada. En negro la corriente túnel instantánea calculada por el método de Sader-Sugimoto.

Para una correcta cuantificación de la corriente túnel en un experimento en modo dinámico, Sader y Sugimoto derivaron una sencilla pero precisa formula analítica que, permite calcular el valor de la corriente túnel instantánea partiendo de la corriente túnel promedio, siempre que la amplitud de la oscilación sea conocida⁴⁶ mediante:

$$I_t = \bar{I}_t(z + a) - \int_z^\infty \sqrt{\frac{2a}{\tau - z}} \left[\frac{\bar{I}_t(\tau)}{d\tau} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{d\bar{I}_t(\tau + a)}{d\tau} \right] d\tau \quad (\text{Ec1.11})$$

donde \bar{I}_t es la corriente túnel promedio registrada, a es la amplitud de oscilación y z la distancia entre punta y muestra menor durante el ciclo de oscilación. La [figura 1.8](#) muestra una curva de corriente túnel en función de la distancia entre punta y muestra obtenida en el transcurso de esta tesis. En rojo se muestra la corriente túnel promedio registrada experimentalmente con una amplitud de oscilación de 15,1nm, la cual puede ser comparada directamente con la corriente instantánea calculada utilizando la [ecuación 1.11](#) y representada (en color negro).

Los fundamentos anteriormente comentados, describen formalmente los observables físicos a los que se tiene acceso durante un experimento de FM-AFM. Sin embargo, la correcta interpretación y cuantificación de estos observables requiere de precisos y sistemáticos métodos experimentales. Estos comprenden desde la caracterización de las micropalanca al ajuste óptimo del detector empleado, los cuales son detallados en la siguiente sección.

1.5 Métodos experimentales del FM-AFM en UHV.

La completa caracterización de la fuerza de interacción y la disipación entre punta y muestra exige cuantificar los parámetros relevantes de la micropalanca (ver [ecuaciones 1.7](#) y [1.9](#)). Estos parámetros, asociados a la micropalanca son: La constante elástica k , la frecuencia de resonancia libre f_0 , el factor de calidad Q , la amplitud de oscilación A y el desplazamiento en frecuencias Δf . Mientras que los dos últimos parámetros se utilizan para la obtención de imágenes y pueden ser regulados, los tres primero parámetros dependen exclusivamente de la micropalanca.

A continuación se describen los procedimientos seguidos durante esta tesis para la caracterización de estos parámetros fundamentales para el experimento.

1.5.1 Obtención de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad.

La ecuación del movimiento de la micropalanca responde a un oscilador armónico forzado:

$$m\ddot{z} + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} + kz = F_{pm} + F_{exc}(t) \quad (\text{Ec1.12})$$

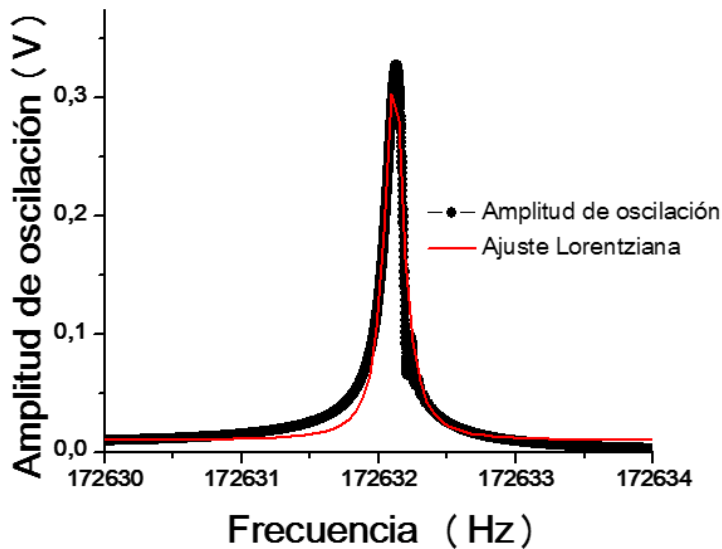
donde $F_{exc}=F_0\cos(\omega t)$ es la excitación externa de la micropalanca con una frecuencia ω . Q es el factor de calidad, ω_0 la frecuencia de resonancia propia de la micropalanca y F_{pm} la fuerza de interacción punta-muestra. En ausencia de interacción punta-muestra se puede escribir:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \frac{k}{m}z = \frac{1}{m}F_{exc}(t) \quad (\text{Ec1.13})$$

si $z(t) = A\cos(\omega t)$, se resuelve el sistema y se obtiene la dependencia de la amplitud de oscilación con la frecuencia de excitación:

$$A(\omega) = \frac{F_{exc}/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\omega_0/Q)^2}} \quad (\text{Ec1.14})$$

que representa la respuesta mecánica de la micropalanca a las excitaciones externas. Realizando un muestreo de la amplitud de oscilación de la micropalanca en función de la frecuencia de la excitación es posible obtener el factor de calidad Q mediante un simple ajuste de la curva obtenida a una curva lorentziana como se muestra en la [figura 1.9](#).



*Figura 1.9 **Curva de resonancia-** curva de resonancia experimental (círculos negros) y su correspondiente ajuste a una curva lorentziana del que se obtiene la frecuencia de resonancia $f_0=172632\text{Hz}$ y el factor de calidad $Q=833971$.*

1.5.2 Cálculo de la constante de fuerzas de la micropalanca.

La constante elástica es el parámetro que conecta la fuerza de interacción punta-muestra con el desplazamiento de la frecuencia de resonancia de la micropalanca.

Como la micropalanca ofrece una respuesta mecánica a la interacción entre punta y muestra, es posible que aparezca un salto al contacto al aproximar la punta cuando k es menor que un cierto valor. Para dAFM, esta inestabilidad se evita cuando²¹:

$$k > \max \left(\frac{\delta^2 U_{pm}}{\delta z^2} \right) \quad (\text{Ec1.15})$$

donde U_{pm} es el potencial de interacción entre punta y muestra y z la distancia. Es decir, k debe ser mayor que el gradiente de fuerzas a detectar. Los suministradores de micropalanca ofrecen una gran variedad de estas que cumplen este requisito, pero sólo aportan un valor aproximado del k .

Cuantificar la interacción de corto alcance requiere de una mejor aproximación del valor de k del que proporcionan los proveedores. Por ello se requiere un método, que de manera no invasiva para la punta, permita conocer este valor.

De entre los métodos a nuestro alcance se ha decidido a utilizar el método de Cleveland *et al*⁴⁷ que ha demostrado su capacidad para obtener valores de k con gran precisión¹⁷. Según⁴⁷ es posible hallar la k para micropalancas rectangulares fabricadas en silicio y en condiciones de UHV, a través de la frecuencia de resonancia y de algunos valores geométricos conocidos por medio de la expresión:

$$k = 2W(\pi L f_0)^3 \frac{\rho^3}{E} \quad (\text{Ec1.16})$$

Donde W representa la anchura, L la longitud, f_0 la resonancia libre, E el modulo elástico y ρ la densidad de la micropalanca.

Como las micropalancas de silicio utilizadas en esta tesis están orientadas en la dirección [110], usando⁴⁸

$$E_{[110]} = 19 \text{ GPa}; \quad \rho = 2330 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (\text{Ec1.17})$$

Los valores de W y L están bien definidos y son proporcionados por el certificado de control de calidad realizado por el proveedor para cada conjunto de micropalancas. El intervalo de k

obtenidos varía entre 25-40N/m.

1.5.3 Cálculo de la amplitud de oscilación.

Determinar la amplitud de oscilación de la micropalanca es la principal contribución a la incertidumbre en la estimación de la fuerza de interacción punta-muestra. La magnitud de la amplitud de la oscilación de la micropalanca es generalmente obtenida a la salida del detector como una señal de voltaje. De este modo, el detector actúa como un conversor, transformando la dinámica de la micropalanca en un voltaje AC. El tipo y magnitud de la conversión depende fuertemente con el tipo de detector empleado. Para sistemas ópticos, como el empleado en esta tesis, el voltaje generado por el detector depende de la potencia lumínica empleada, la reflectividad de la micropalanca, la posición del haz lumínico sobre la micropalanca, etc. Por ello, se requiere de una estimación del factor de conversión para una correcta caracterización de la amplitud de la oscilación.

El factor de conversión a unidades de distancia se calcula mediante el uso del desplazamiento en frecuencias normalizado (γ)²¹. Esta magnitud pretende normalizar el Δf de forma que se obtenga un valor independiente de la amplitud de oscilación A y de la constante elástica de la micropalanca k . γ fue primeramente introducida por Giessibl²⁴ como:

$$\gamma = kA^{3/2} \frac{\Delta f}{f_0} \quad (\text{Ec1.18})$$

Dado que k y f_0 son magnitudes propias de cada micropalanca, es posible, manteniendo constante γ , obtener los pares de valores de las variables Δf y A que satisfacen dicha condición para una misma micropalanca. Esto es, cuando se fija una de estas dos variables la otra queda inmediatamente definida mediante la [ecuación 1.18](#).

El factor de conversión puede ahora ser calculado de acuerdo con el siguiente procedimiento: Se eligen pares de valores de la amplitud A_i y su correspondiente Δf_i utilizando la [ecuación 1.18](#), de modo que γ permanece constante mientras se tiene cerrado el circuito de realimentación topográfica. De esta forma, el desplazamiento del piezotubo responde directamente al cambio de amplitud. Para cada pareja de valores A_i y Δf_i se obtiene un valor Z_i correspondiente al desplazamiento relativo del piezotubo y se presentan como en la [tabla 1.1](#). De la representación gráfica de la amplitud (A) frente al desplazamiento relativo del piezotubo (Z) se obtiene el factor de conversión mediante la pendiente del ajuste lineal. La

figura 1.10 muestra la representación gráfica de los datos de la tabla 1.1. En el caso de ejemplo que se presenta (ver figura 1.10), el factor de conversión, en valor absoluto, es de 69,17nm/V de modo que para una amplitud de referencia de 0,25V la micropalanca oscilará con una amplitud de 17,3nm.

A(V)	Δf [Hz]	Z _{up} (nm)	Z _{down} (nm)	Z _{up} (nm)	Z _{down} (nm)	Z _{avg} (nm)
0,25	2,00	0,45	0,48	0,46	0,52	0,47
0,35	1,20	-6,34	-6,12	-6,25	-6,21	-6,23
0,45	0,83	-13,34	-13,30	-13,20	-13,25	-13,27
0,55	0,61	-20,29	-20,27	-20,21	-20,20	-20,24

Tabla 1.1 Calibración de la amplitud- Conjunto de valores experimentales obtenidos durante la calibración de la amplitud. Para cada valor de la amplitud (A) se muestra el correspondiente de Δf de modo que γ se mantiene constante. Z representa el desplazamiento relativo de la distancia entre punta y muestra.

La calibración del factor de conversión se debe de realizar a distancias entre punta y muestra que corresponden a interacciones de largo alcance (van der Waals), sobre una zona plana suficientemente amplia y mientras se tiene desconectado el barrido de la punta en el plano de la muestra de modo que se evitan posibles contribuciones de la topografía de la superficie. Este procedimiento se debe efectuar cada vez que se modifica la potencia lumínica del láser o la posición del haz incidente sobre la micropalanca.

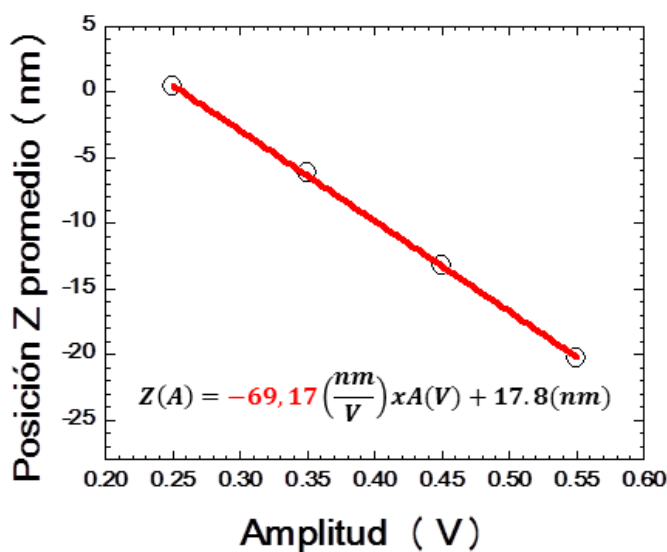


Figura 1.10 Calibración de la amplitud. Se varía la amplitud de oscilación mientras se mantiene constante el desplazamiento en frecuencia normalizado a una posición Z dada. Los valores experimentales obtenidos (círculos) corresponden con las posiciones promedio en función de la amplitud tomadas de la tabla 1.1. En rojo se muestra el ajuste lineal del que se obtiene un factor de conversión 69,17nm/V

1.5.4 Detección de la dinámica de la micropalanca.

Una de las partes más importantes que caracteriza a un AFM, es el tipo de detección de la dinámica de la micropalanca empleado. Existen muchos tipos de detectores, pero en la actualidad son sólo unos pocos los que comúnmente se encuentran en la literatura. Estos son: basados en efectos piezoresistivos⁴⁹, diapasones de cuarzo (Tuning fork)⁵⁰, deflexión de haz laser⁵¹ e interferómetro óptico^{52, 53}, siendo estos dos últimos los llamados métodos ópticos, en los cuales la deflexión de la micropalanca se relaciona con la posición o intensidad de un haz lumínico reflejado en esta. En concreto, durante la realización de la presente tesis doctoral se ha diseñado y empleado un microscopio basado en detección por interferometría.

La interferometría ofrece como ventaja la ausencia total de inducción eléctrica en la señal detectada frente a los sistemas basados en circuitos eléctricos y, además, frente a otros sistemas ópticos, el uso de un interferómetro nos permite situar el detector lejos de la cabeza del microscopio, facilitando el diseño y haciéndolo más compacto. Mientras que en el capítulo 2 se detallará, entre otras cosas, el diseño de la unidad del AFM, en esta sección sólo se pretende hacer hincapié en la necesidad de un buen ajuste de los componentes ópticos y en el procedimiento para la obtención de una correcta detección de la dinámica de la micropalanca.

En los microscopios de fuerzas basados en sistemas ópticos, existe una gran dependencia de

la sensibilidad con la posición del haz incidente sobre la micropalanca. Más concretamente, se obtiene una alta sensibilidad cuando el haz incidente es posicionado lo más cerca posible del final libre de esta.

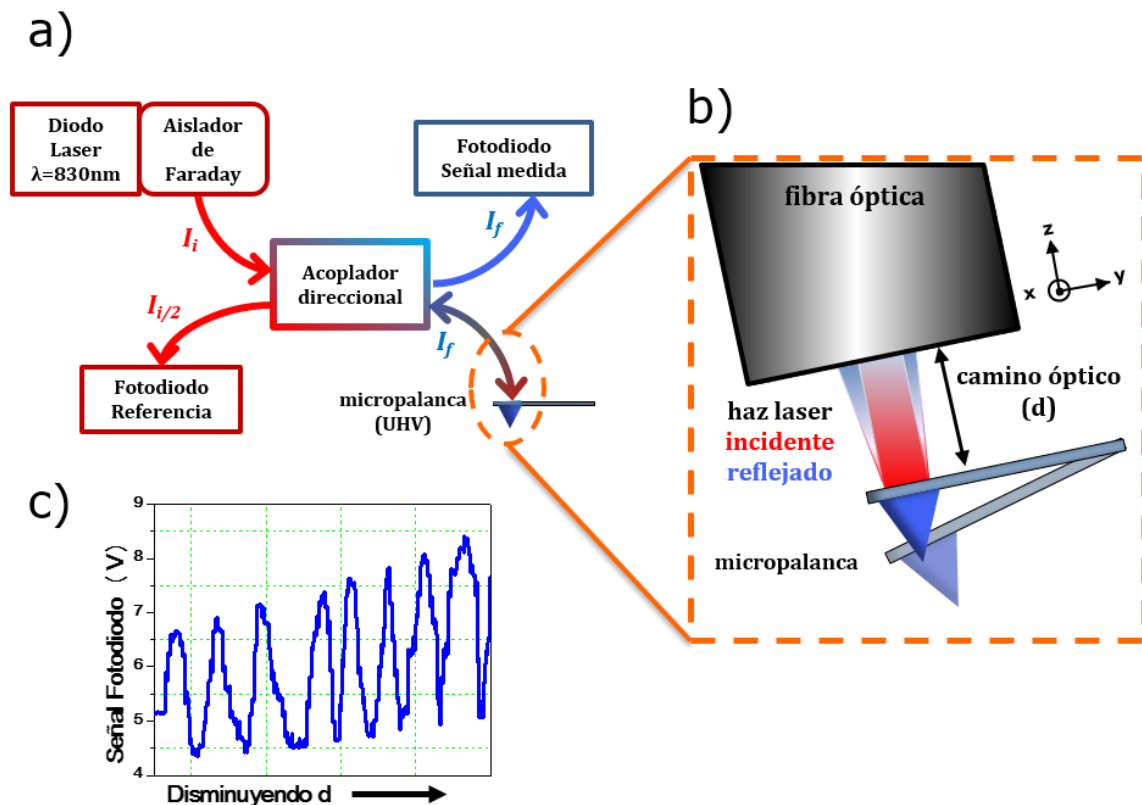


Figura 1.11 Esquema interferómetro óptico- a) diagrama de bloques del interferómetro óptico. El acoplador direccional divide la intensidad generada por el diodo láser I_i en dos señales de intensidad $I_{i/2}$ que dirige hacia un fotodiodo de referencia y hacia la micropalanca. El haz reflejado por la micropalanca interfiere con el reflejado por la intercara creando una señal I_f que es redirigida por el acoplador direccional hacia un fotodiodo. b) dibujo representativo del final de la fibra óptica y la micropalanca donde el haz láser incidente es reflejado. La interferencia entre el haz reflejado por la micropalanca y el reflejado por el final de la fibra óptica (no se muestra en la figura) mide la diferencia de camino óptico d . c) Intensidad lumínica detectada por el fotodiodo al acercar la fibra hacia la micropalanca (variando d). Esta señal es descrita por la ecuación 1.19.

En la [figura 1.11a](#) y [1.11b](#) se resumen las bases del funcionamiento de un detector por interferometría óptica. En este, el haz generado por un diodo láser (I_i) es conducido mediante una fibra óptica hasta un acoplador direccional. El acoplador direccional divide y redirige la

señal, de modo que un 50% de la señal es enviada a un fotodiodo de referencia ($I_{i/2}$) (No usado en el montaje experimental utilizado durante la presente tesis doctoral) mientras que el restante 50% es transmitida por una fibra óptica hasta la cara posterior de la micropalanca ($I_{i/2}$) que se encuentra dentro de la campana de UHV. La intercara creada por el final de la fibra óptica y el medio vacío, produce una reflexión del 4% (cuando el final de la fibra forma un plano perpendicular con el eje de transmisión) de la intensidad incidente ($I_{i/2}$) mientras que el haz restante incide en la parte posterior de la micropalanca donde se refleja y vuelve a la fibra óptica. Ese haz reflejado por la micropalanca interfiere con el haz reflejado por la intercara de modo que se genera una señal (I_f) que es redirigida desde el acoplador direccional hasta un fotodiodo donde se mida la intensidad final (I_f) de la señal luminosa.

Como I_f está formado por dos señales con la misma frecuencia (ignorando posibles reflexiones múltiples), la diferencia de fase entre estas se relaciona con la diferencia de camino óptico (d) mediante⁵²:

$$I_f(d) = I_{f,0}(1 - V \cos(4\pi d/\lambda)) \quad (\text{Ec1.19})$$

Donde $I_{f,0}$ y V son constantes dependientes de los valores máximos y mínimos de intensidad y, por tanto, dependen de la potencia del láser.

La [figura 1.11c](#) muestra la señal de interferencia (I_f) típicamente detectada por el fotodiodo al disminuir el camino óptico d , mostrando máximos y mínimos correspondientes a una interferencia constructiva o destructiva respectivamente. Se obtiene así, un patrón de máximos y mínimos de intensidad separados una distancia $d=\lambda/4$, donde d es la profundidad de la cavidad interferométrica, en nuestro caso, la distancia entre el final de la fibra óptica y la superficie de la micropalanca. Los valores de d donde la sensibilidad del detector es mayor son aquellos que corresponden a tener las fases de las dos componentes de la señal en cuadratura o $d=\lambda/8, 3\lambda/8, 5\lambda/8...$ En el momento de ajustar la distancia entre el final de la fibra óptica y la micropalanca se busca siempre una posición tal que se cumpla la condición de cuadratura⁵². La posición optima del haz laser es fácilmente encontrada observando el patrón de máximos y mínimos en el detector cuando el haz es, además, desplazado longitudinal y transversalmente sobre el final libre de la micropalanca.

1.6 Bibliográfia

1. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
2. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57-61.
3. Ando, T.; Uchihashi, T.; Kodera, N.; Yamamoto, D.; Miyagi, A.; Taniguchi, M.; Yamashita, H. High-Speed AFM and Nano-Visualization of Biomolecular Processes. *Pflugers Arch.* **2008**, *456*, 211-225.
4. Orisaka, S.; Minobe, T.; Uchihashi, T.; Sugawara, Y.; Morita, S. The Atomic Resolution Imaging of Metallic Ag(111) Surface by Noncontact Atomic Force Microscope. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *140*, 243-246.
5. Hirth, S.; Ostendorf, F.; Reichling, M. Lateral Manipulation of Atomic Size Defects on the CaF₂(111) Surface. *Nanotechnology* **2006**, *17*, S148-S154.
6. Stetsovykh, O.; Todorovic, M.; Shimizu, T. K.; Moreno, C.; Ryan, J. W.; Leon, C. P.; Sagisaka, K.; Palomares, E.; Matolin, V.; Fujita, D., et al. Atomic Species Identification at the (101) Anatase Surface by Simultaneous Scanning Tunnelling and Atomic Force Microscopy. *Nat. Commun* **2015**, *6*.
7. Giessibl, F. J. Atomic-Resolution of the Silicon (111)-7X7 Surface by Atomic-Force Microscopy. *Science* **1995**, *267*, 68-71.
8. Lüth, H. Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* **2015**.
9. Garcia, R.; Perez, R. Dynamic Atomic Force Microscopy Methods. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *47*, 197-301.
10. Albrecht, T. R.; Grutter, P.; Horne, D.; Rugar, D. Frequency-Modulation Detection Using High-Q Cantilevers for Enhanced Force Microscope Sensitivity. *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 668-673.
11. Kitamura, S.; Iwatsuki, M. Observation of 7X7 Reconstructed Structure on the Silicon (111) Surface Using Ultrahigh-Vacuum Noncontact Atomic-Force Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.* **1995**, *34*, L145-L148.
12. Sugawara, Y.; Ohta, M.; Ueyama, H.; Morita, S. Defect Motion on an InP(110) Surface Observed with Noncontact Atomic-Force Microscopy. *Science* **1995**, *270*, 1646-1648.
13. Sugimoto, Y.; Abe, M.; Hirayama, S.; Oyabu, N.; Custance, O.; Morita, S. Atom Inlays Performed at Room Temperature Using Atomic Force Microscopy. *Nature Materials* **2005**, *4*, 156-U36.

14. Bennewitz, R.; Barwich, V.; Bammerlin, M.; Loppacher, C.; Guggisberg, R.; Baratoff, A.; Meyer, E.; Guntherodt, H. J. Ultrathin Films of NaCl on Cu(111): a LEED and Dynamic Force Microscopy Study. *Surf. Sci.* **1999**, *438*, 289-296.
15. Ternes, M.; Lutz, C. P.; Hirjibehedin, C. F.; Giessibl, F. J.; Heinrich, A. J. The Force Needed to Move an Atom on a Surface. *Science* **2008**, *319*, 1066-1069.
16. Sugimoto, Y.; Pou, P.; Custance, O.; Jelinek, P.; Abe, M.; Perez, R.; Morita, S. Complex Patterning by Vertical Interchange Atom Manipulation Using Atomic Force Microscopy. *Science* **2008**, *322*, 413-417.
17. Sugimoto, Y.; Pou, P.; Abe, M.; Jelinek, P.; Perez, R.; Morita, S.; Custance, O. Chemical Identification of Individual Surface Atoms by Atomic Force Microscopy. *Nature* **2007**, *446*, 64-67.
18. Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science* **2009**, *325*, 1110-1114.
19. Emmrich, M.; Huber, F.; Pielmeier, F.; Welker, J.; Hofmann, T.; Schneiderbauer, M.; Meuer, D.; Polesya, S.; Mankovsky, S.; Kodderitzsch, D., et al. Subatomic Resolution Force Microscopy Reveals Internal Structure and Adsorption Sites of Small Iron Clusters. *Science* **2015**, *348*, 308-311.
20. Holscher, H.; Allers, W.; Schwarz, U. D.; Schwarz, A.; Wiesendanger, R. Determination of tip-sample interaction potentials by dynamic force spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4780-4783.
21. Giessibl, F. J. Advances in Atomic Force Microscopy. *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949-983.
22. Israelachvili, J. Intermolecular and Surface Forces. (*Academic, London*) **1991**, 2nd ed.
23. Burnham, N. A.; Colton, R. J. Measuring the Nanomechanical Properties and Surface Force of Materials Using an Atomic Force Microscope. *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films* **1989**, *7*, 2906-2913.
24. Giessibl, F. J. Forces and Frequency Shifts in Atomic-Resolution Dynamic-Force Microscopy. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 16010-16015.
25. Torbrügge, S. Structure and reactivity of the oxide surfaces CeO₂(111) and ZnO(0001) studied by dynamic scanning force microscopy. *Tesis Doctoral, Universidad Osnabrück* **2008**.
26. Sader, J. E.; Jarvis, S. P. Accurate Formulas for Interaction Force and Energy in Frequency Modulation Force Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1801-1803.
27. Guggisberg, M.; Bammerlin, M.; Loppacher, C.; Pfeiffer, O.; Abdurixit, A.; Barwich, V.; Bennewitz, R.; Baratoff, A.; Meyer, E.; Guntherodt, H. J. Separation of Interactions by Noncontact Force Microscopy. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 11151-11155.

28. Sadewasser, S.; Jelinek, P.; Fang, C. K.; Custance, O.; Yamada, Y.; Sugimoto, Y.; Abe, M.; Morita, S. New Insights on Atomic-Resolution Frequency-Modulation Kelvin-Probe Force-Microscopy Imaging of Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 4.
29. Gross, L.; Mohn, F.; Liljeroth, P.; Repp, J.; Giessibl, F. J.; Meyer, G. Measuring the Charge State of an Adatom with Noncontact Atomic Force Microscopy. *Science* **2009**, *324*, 1428-1431.
30. Hoppe, H.; Glatzel, T.; Niggemann, M.; Hinsch, A.; Lux-Steiner, M. C.; Sariciftci, N. S. Kelvin Probe Force Microscopy Study on Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 269-274.
31. Glatzel, T.; Sadewasser, S.; Lux-Steiner, M. C. Amplitude or Frequency Modulation-Detection in Kelvin Probe Force Microscopy. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *210*, 84-89.
32. Lantz, M. A.; Hug, H. J.; Hoffmann, R.; van Schendel, P. J. A.; Kappenberger, P.; Martin, S.; Baratoff, A.; Guntherodt, H. J. Quantitative Measurement of Short-Range Chemical Bonding Forces. *Science* **2001**, *291*, 2580-2583.
33. Denk, W.; Pohl, D. W. Local Electrical Dissipation Imaged by Scanning Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 2171-2173.
34. Stowe, T. D.; Kenny, T. W.; Thomson, D. J.; Rugar, D. Silicon Dopant Imaging by Dissipation Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2785-2787.
35. De la Torre, B.; Ellner, M.; Pou, P.; Nicoara, N.; Perez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M. Atomic Scale Variations of the Mechanical Response of Graphene on Metals sensed by AFM. *Submitted* **2015**.
36. Gauthier, M.; Tsukada, M. Theory of Noncontact Dissipation Force Microscopy. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 11716-11722.
37. Durig, U. Conservative and Dissipative Interactions in Dynamic Force Microscopy. *Surf. Interface Anal.* **1999**, *27*, 467-473.
38. Kantorovich, L. N.; Trevethan, T. General Theory of Microscopic Dynamical Response in Surface Probe Microscopy: From Imaging to Dissipation. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 4.
39. Oyabu, N.; Pou, P.; Sugimoto, Y.; Jelinek, P.; Abe, M.; Morita, S.; Perez, R.; Custance, O. Single Atomic Contact Adhesion and Dissipation in Dynamic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 4.
40. Loppacher, C.; Bennewitz, R.; Pfeiffer, O.; Guggisberg, M.; Bammerlin, M.; Schar, S.; Barwich, V.; Baratoff, A.; Meyer, E. Experimental Aspects of Dissipation Force Microscopy. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 13674-13679.
41. Kawai, S.; Canova, F. F.; Glatzel, T.; Foster, A. S.; Meyer, E. Atomic-Scale Dissipation Processes in Dynamic Force Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 9.

42. Wiesendanger, R. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications. (Cambridge University Press) **1994**.
43. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. 7X7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 120-123.
44. Sugimoto, Y.; Nakajima, Y.; Sawada, D.; Morita, K.; Abe, M.; Morita, S. Simultaneous AFM and STM Measurements on the Si(111)-(7x7) Surface. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 9.
45. Guggisberg, M.; Bammerlin, M.; Luthi, R.; Loppacher, C.; Battiston, F.; Lu, J.; Baratoff, A.; Meyer, E.; Guntherodt, H. J. Comparison of Dynamic Lever STM and Noncontact AFM. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1998**, *66*, S245-S248.
46. Sader, J. E.; Sugimoto, Y. Accurate Formula for Conversion of Tunneling Current in Dynamic Atomic Force Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 3.
47. Cleveland, J. P.; Manne, S.; Bocek, D.; Hansma, P. K. A Nondestructive Method for Determining the Spring Constant of Cantilevers for Scanning Force Microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, *64*, 403-405.
48. Wortman, J. J.; Evans, R. A. Young Modulus, Shear Modulus and Poissons Ratio in Silicon and Germanium. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 153-&.
49. Tortorese, M.; Barrett, R. C.; Quate, C. F. Atomic Resolution with an Atomic Force Microscope Using Piezoresistive Detection. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 834-836.
50. Giessibl, F. J. Atomic Resolution on Si(111)-(7x7) by Noncontact Atomic Force Microscopy with a Force Sensor Based on a Quartz Tuning Fork. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1470-1472.
51. Dai, Q.; Vollmer, R.; Carpick, R. W.; Ogletree, D. F.; Salmeron, M. Variable-Temperature Ultrahigh-Vacuum Atomic-Force Microscope. *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 5266-5271.
52. Rugar, D.; Mamin, H. J.; Guethner, P. Improved Fiber-Optic Interferometer for Atomic Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2588-2590.
53. Suehira, N.; Tomiyoshi, Y.; Sugawara, Y.; Morita, S. Low-Temperature Noncontact Atomic-Force Microscope with Quick Sample and Cantilever Exchange Mechanism. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 2971-2976.

2. Desarrollo de un microscopio de fuerzas atómicas de baja temperatura en ultra-alto vacío

2.1 Introducción.

El objetivo principal en la realización de la presente tesis doctoral ha consistido en la participación conjunta del desarrollo completo de un microscopio de fuerzas atómicas en condiciones de UHV que pudiese operar a temperaturas criogénicas (temperatura de helio líquido 4,2K). Dicho proyecto ha sido realizado en el laboratorio de nuevas microscopías que cuenta con una amplia tradición y conocimiento en el desarrollo y uso de sistemas basados en microscopía de proximidad y sistemas de UHV^{1, 2, 3}. Sin embargo, acometer el proyecto del

que sería el primer microscopio de fuerzas atómicas de estas características en España suponía una empresa de tal magnitud que, desde los primeros diseños de la cabeza del microscopio hasta la primera imagen con resolución atómica en UHV tuvieron que transcurrir casi 4 años.

En ese tiempo se llevó a cabo todo un proceso de desarrollo en el que se requirió de la participación de muchas personas. Cabe destacar que todas las piezas que componen la unidad del microscopio, así como muchas de las utilizadas en la cámara de preparación o en los manipuladores fueron elaboradas por el servicio general de apoyo a la investigación experimental (SEGAINVEX) perteneciente a la Universidad Autónoma de Madrid. No menos relevante ha sido el constante apoyo logístico del grupo de técnicos del departamento de Física de la Materia Condensada y el seguimiento continuo realizado por Nanotec Electrónica S. L. . Durante la consecución de este proyecto se ha recibido también el apoyo de un grupo de gran tradición y erudición en la técnica como es el del Profesor Seizo Morita (Universidad de Osaka, Japón) con la inestimable ayuda y constante involucración del Dr. Óscar Custance (NIMS, Tsukuba, Japón).

La importante inversión de tiempo y esfuerzo que implica la realización de un proyecto de esta envergadura queda completamente justificada no solo por el conocimiento tecnológico que conlleva y del cual no se disponía hasta ahora en España, sino también porque se ha dotado al laboratorio de un sistema experimental que posibilita la caracterización de propiedades mecánicas, así como de las interacciones atómicas y moleculares, de superficies a escala atómica, abriendo además nuevas posibilidades en el estudio de superficies de materiales aislantes. En particular, como se verá en los siguientes capítulos, el sistema experimental desarrollado durante esta tesis doctoral ha sido empleado para la caracterización tanto de una superficie geométricamente plana, como es el grafeno crecido epitaxialmente sobre una superficie de platino (111), como de pequeñas moléculas orgánicas. En estos dos grupos de experimentos, el uso de la microscopía de fuerzas en ultra-alto vacío a temperaturas criogénicas ha resultado revelador.

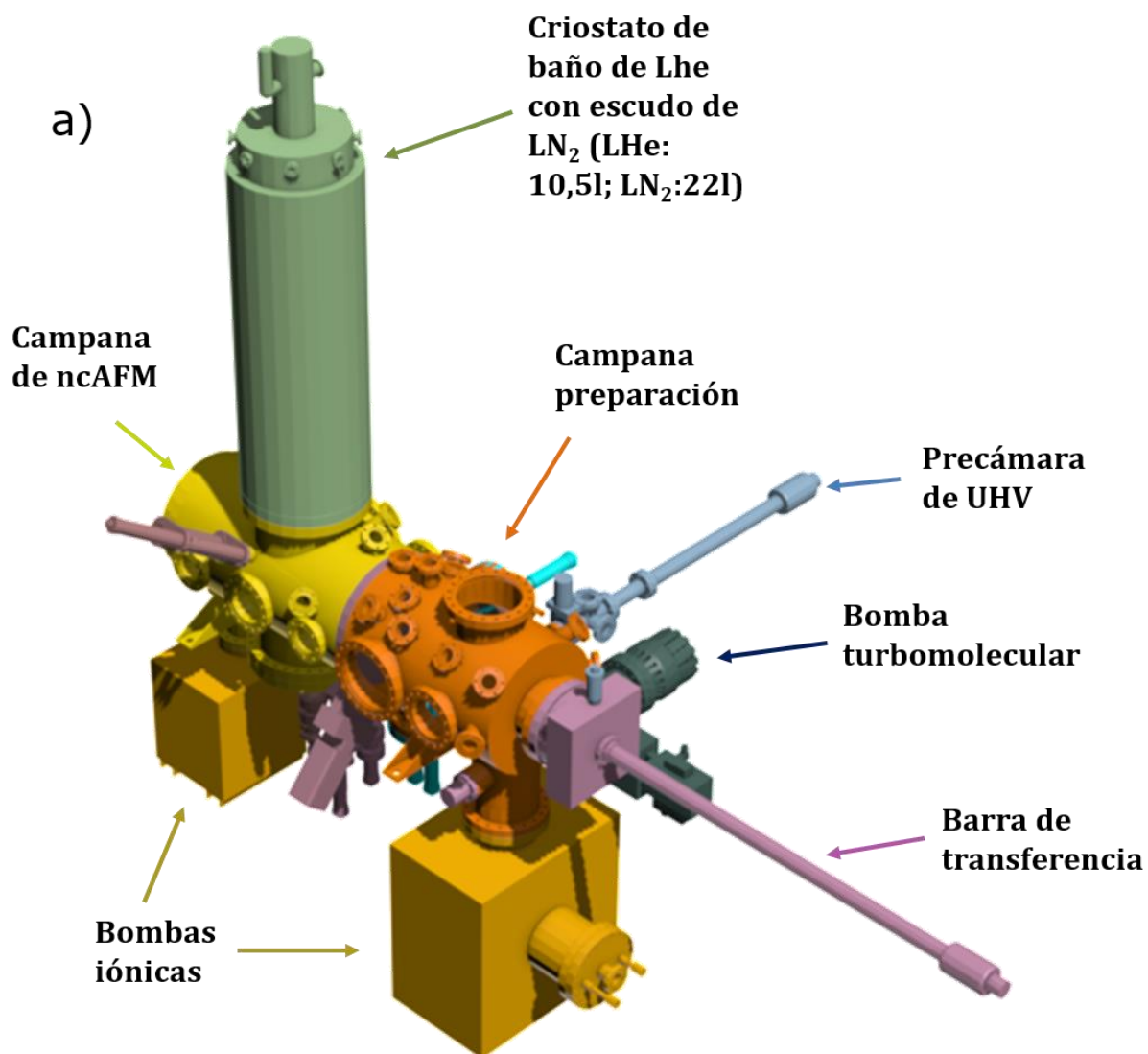
El presente capítulo queda dividido en 3 secciones principales. Primero se describe el sistema de UHV, su composición y la disposición de los útiles incorporados al sistema de vacío. En segundo lugar se detalla la estructura y las diferentes partes que componen la unidad del microscopio de fuerzas atómicas desarrollado durante la presente tesis doctoral, junto con los procedimientos y los modos de operación posibles. Por último se muestran los primeros

resultados experimentales que prueban la eficacia y versatilidad del microscopio mediante la obtención de imágenes con resolución atómica de una superficie de Ge(111)-(2x8) preparada *in situ*. Debido a que este es el primer microscopio de estas características disponible en el laboratorio se ha extremado el detalle en la descripción de algunos de los componentes más fundamentales y exclusivos de este sistema experimental.

2.2 Sistema de ultra-alto vacío.

La [figura 2.1](#) muestra una vista en perspectiva del sistema completo donde sus componentes principales quedan señalizados sobre la imagen generada mediante el programa de diseño asistido Autocad 3D/2D⁴. Todos los componentes desarrollados han sido previamente diseñados y ensamblados utilizando esta herramienta de modo que se ha podido comprobar la eficacia y disposición de cada uno de estos. El sistema de vacío consiste en un único cilindro de acero inoxidable de 320mm diámetro interno y 1130mm de longitud dispuesto en posición horizontal fabricado por VAB Vakuum-Anlagenbau GmbH de diseño conjunto basado en diseños previos del Dr. Miguel Moreno-Ugeda². El cilindro está dividido en dos partes independientes mediante una válvula de guillotina de 100mm de diámetro soldada en el propio cilindro el cual separa e independiza estas dos partes. Cada una de estas partes forma una cámara de vacío con bombeo independiente. Una de las cámaras es utilizada para la preparación de muestras y puntas en UHV, mientras que la otra cámara alberga el microscopio de baja temperatura y un criostato de baño de ⁴Helio líquido (LHe). Con esta disposición es posible realizar las transferencias requeridas de muestras y puntas entre estas dos cámaras mediante una barra de transferencia dispuesta en el eje longitudinal del cilindro. Todo el sistema se apoya sobre una estructura metálica con cuatro estabilizadores neumáticos (Newport I-2000-428), no mostrados en la [figura 2.1a](#), empleados como una primera etapa de amortiguación pasiva.

A continuación se detalla el contenido de cada una de las dos cámaras en las que queda dividido el sistema de UHV y a las que denominamos cámara de preparación y cámara del LT-ncAFM en relación a su utilidad.



b)



Figura 2.1 Sistema de UHV. –a) Imagen 3D en perspectiva generada mediante Autocad del sistema de UHV con sus componentes fundamentales (cámaras de preparación y del nAFM, bombas de vacío, criostato, cámara de introducción y barra de transferencia). –b) Fotografía actual del sistema de UHV completamente operativo.

2.2.1 Cámara de preparación.

En la cámara de preparación se realiza la preparación y limpieza necesaria de muestras y puntas en condiciones de UHV. Para ello consta de una bomba iónica de gran capacidad de bombeo del tipo Star Cell, una sublimadora de titanio y un medidor de presión del tipo Bayard-Alpert que, de forma independiente permite mantener el vacío en esta cámara con presiones de base inferiores a $1 \cdot 10^{-10}$ Torr. La cámara de preparación está comunicada mediante dos válvulas de tipo guillotina con una bomba turbomolecular (Varian V-301) asistida por una bomba seca primaria (Varian TriScroll 300), con la que el sistema entero alcanza presiones de UHV, y con una precámara o cámara de introducción. La precámara, conecta de forma independiente con la bomba turbomolecular a través de una válvula todo-metal, de modo que se pueden introducir muestras y micropalancas desde el exterior sin tener que romper el vacío de la cámara de preparación. Tanto las muestras como las micropalancas introducidas en la precámara pueden ser conducidas hasta la barra de transferencia principal.

Aparte del sistema de bombeo y de la cámara de introducción, en la cámara de preparación se sitúan los útiles necesarios para la preparación de muestras y puntas. En la realización del diseño se procuró que todos estos útiles se dispusieran enfocados hacia el eje longitudinal del cilindro que forma la cámara de preparación, de modo que todos los procedimientos requeridos se pudiesen llevar a cabo desplazando la muestra únicamente con la barra de transferencia.

La [figura 2.2](#) muestra una representación 3D de la cámara de preparación donde se observan los diferentes componentes de esta utilizados durante la preparación de las muestras y puntas. A continuación se detallan los componentes dispuestos en la cámara de preparación:

-Bombardeo electrónico: A través de una brida de 8" situada en la parte inferior de la cámara de preparación, se hace pasar corriente eléctrica por un filamento de tungsteno que actúa como fuente de electrones para el bombardeo, situado en el extremo de un manipulador traslacional y enfocado en el eje de la barra de transferencia. El filamento está además rodeado por un cilindro de tántalo que lo protege y ayuda a enfocar el haz de electrones producidos por emisión.

Este tipo de calentamiento se ha empleado en la preparación de superficies de muestras metálicas durante la realización de esta tesis, alcanzando fácilmente temperaturas entre 300°C y 1300°C. La monitorización de la corriente de emisión y del voltaje entre filamento y la muestra nos permite controlar la temperatura de la muestra durante la preparación. La temperatura en la muestra se registra durante la preparación de la muestra gracias a un pirómetro situado en la parte superior de la cámara de preparación, focalizado en la superficie frontal de la muestra.

-Evaporador de metales y moléculas: Situado en la misma brida que el calentador por bombardeo electrónico está el evaporador de moléculas y metales de bajo punto de fusión. Este consiste en un filamento de tungsteno que, del mismo modo que actúa el calentador por bombardeo electrónico, calienta un crisol de tántalo de fabricación casera que contiene el material a evaporar, mientras la muestra está sujeta por la barra de transferencia. De este modo se pueden depositar en la muestra metales de bajo punto de evaporación o moléculas.

En el transcurso de esta tesis no se ha requerido de este utensilio pues la exposición de la muestra a adsorbatos se ha producido siempre a baja temperatura en la muestra (con la muestra posicionada en la unidad del ncAFM). Al igual que el calentador por bombardeo electrónico, el evaporador está situado en el extremo de un manipulador de traslación independiente que permite acercar estos útiles hacia el eje longitudinal de la cámara de preparación. Una descripción más detallada del evaporador y el calentador por bombardeo electrónico puede obtenerse de la tesis doctoral del Dr. Óscar Custance¹.

-Bombardeo con iones: En la parte superior de la cámara de preparación y con un ángulo de 22° con respecto al eje perpendicular del cilindro del sistema de UHV se sitúa, en una brida de 2^{3/4}" de diámetro un cañón de iones comercial utilizado durante la preparación de puntas y muestras en UHV. Este está focalizado en el mismo punto sobre el eje longitudinal del sistema de UHV que el filamento del calentador por bombardeo electrónico, y posee una línea de gases que lo conecta a una botella de Ar gas de alta presión.

El bombardeo con iones se realiza tanto para la limpieza de las superficies de las muestras como para las puntas de AFM. Mientras que en la preparación de las muestras el haz de iones

impacta sobre la superficie con un ángulo de incidencia de 22° , durante la limpieza de las puntas el haz incidente se mantiene normal al ápice de la punta.

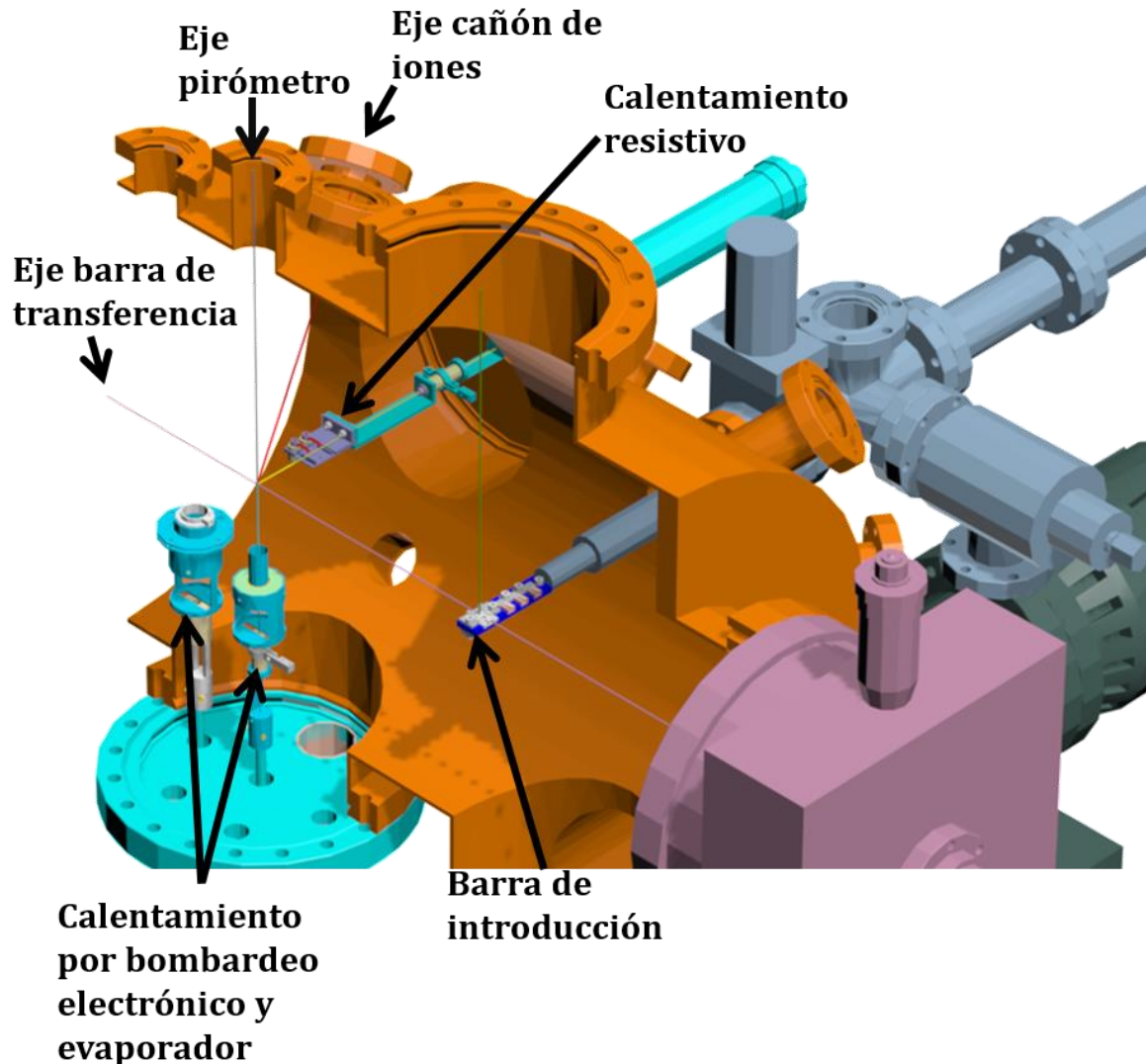


Figura 2.2 Cámara de preparación. Imagen en 3D de la cámara de preparación donde se indican los diferentes componentes dispuestos en esta. Los componentes quedan descritos con detalle en el texto principal. También se muestran los ejes principales de la cámara de preparación.

-Calentamiento resistivo: A 90° con respecto al eje del calentador por bombardeo electrónico, y en una brida de 8" de diámetro, está situado el calentador resistivo. El calentador resistivo consta de dos electrodos metálicos independientes posicionados sobre un manipulador traslacional que permite situar los electrodos en el eje central de la cámara de preparación. Cuando entre estos dos electrodos se acomoda una muestra semiconductora, se cierra un

circuito eléctrico por el que se puede hacer circular corriente a bajo voltaje. La muestra se calienta por efecto Joule llegando a alcanzar temperaturas de hasta 1300°C.

En el transcurso de la presente tesis doctoral el calentador resistivo se ha empleado en la preparación de superficies de muestras semiconductoras de silicio y germanio. Es posible registrar la temperatura de muestra durante el calentamiento resistivo mediante un pirómetro del mismo modo que se hace durante el calentamiento por bombardeo electrónico.

-Entrada de gases: La preparación de algunas muestras requiere de atmosferas de baja presión de composición controlada. Para el crecimiento epitaxial de grafeno sobre metales se exige la limpieza de la superficie en atmosferas de baja presión de oxígeno para su posterior exposición a una atmosfera de baja presión de etileno. Para ello, se ha dotado a la cámara de preparación de dos válvulas de fuga comerciales con difusores de paso conectadas de forma independiente con botellas de oxígeno y etileno gas a alta presión. Estas válvulas, no mostradas en la [figura 2.2](#), nos permiten controlar con gran precisión el paso del gas hacia la cámara de preparación.

-Precámara: La precámara o cámara de introducción está dotada de un manipulador traslacional y rotacional sobre el que, en su extremo, se pueden posicionar porta-muestras, evaporadores y porta-micropalancas. La introducción desde el aire de estos se puede llevar a cabo gracias a que la precámara dispone de un sistema de bombeo independiente realizado por la bomba turbomolecular. En el final libre del manipulador se ensambla un bloque de acero inoxidable en el cual hay tallados compartimentos donde posicionar los objetos introducidos.

Tanto los porta-muestras como los porta-evaporadores, quedan fijados al bloque de acero inoxidable mediante pestañas, mientras que los porta-micropalancas, fabricados en acero magnético, lo hacen gracias a un imán situado en cada uno de los compartimentos.

-Barra de transferencia: La finalidad de la barra de transferencia es la de permitir conducir las muestras y las puntas entre la cámara de preparación y la cámara del LT-ncAFM. Esta consiste en un manipulador magnético de traslación y rotación comercial situada en el eje longitudinal del sistema de UHV.

El cambio de puntas y muestras en la cabeza del microscopio se realiza mediante la barra de transferencia la cual está equipada en el extremo con una varilla de titanio roscada de 2,5mm de diámetro. El final de la barra de transferencia está aislado eléctrica y térmicamente del resto de la barra mediante cerámicas de modo que toda la preparación de muestras y puntas se realiza en la barra de transferencia. La barra de transferencia está instalada en una brida de 8" en la que además hay situados dos manipuladores micrométricos de 50mm que permiten desplazar la barra de transferencia en los planos horizontal y vertical respecto al eje longitudinal del sistema de UHV. La barra de transferencia no se muestra en la [figura 2.2](#) pero si su eje de traslación.

2.2.2 Cámara de LT-ncAFM.

La cámara del LT-ncAFM, situada a continuación de la cámara de preparación en el cuerpo cilíndrico del sistema de UHV, alberga tanto la unidad del ncAFM como el sistema criogénico que permite realizar las medidas experimentales a temperaturas cercanas a helio líquido (4,2K). Del mismo modo que ocurre en la cámara de preparación, la cámara del LT-AFM esta provista de una bomba de vacío iónica que permite un vacío independiente con presiones inferiores a $1 \cdot 10^{-10}$ Torr sin producir vibraciones mecánicas.

La [figura 2.3](#) muestra una imagen 3D en perspectiva de la cámara de LT-ncAFM donde se indican los principales componentes además del eje longitudinal del sistema de UHV que recorre la barra de transferencia.

Cuando se pretende desarrollar un microscopio que opere en condiciones de UHV y baja temperatura, además de atender al tipo de materiales empleados el diseño de la unidad del ncAFM se ve fuertemente afectado por el modo de termalización empleado. Aunque existe una enorme variedad de diseños en la literatura, dos son los métodos de termalización empleados principalmente: termalización por criostato de "baño inferior"^{5, 6} y termalización tipo "dedo frio"⁷.

En los sistemas experimentales que utilizan criostatos de "baño inferior" la unidad del AFM es situada en la base inferior de un cilindro metálico que está rodeado por un gas de intercambio enfriado por las paredes de un criostato de baño de helio líquido, de modo que la unidad del AFM es introducida completamente en el hueco interior del criostato de helio líquido. En estos sistemas el ajuste óptimo entre la micropalanca y el detector se consigue

mediante un diseño perfectamente simétrico de la unidad del AFM y la compensación de los coeficientes de expansión térmica de los distintos componentes prestando especial atención a los materiales empleados. En este tipo de sistemas criogénicos las temperaturas finales alcanzadas en la unidad del AFM están en torno a 10K⁶, y es posible realizar largos tiempos de medida de más de dos días gracias al gran volumen de los tanques de helio empleados, el cual suele rondar los 100L. Sin embargo este tipo de sistemas, donde no se tiene acceso óptico de la unidad del AFM a baja temperatura, dificulta el cambio de puntas y muestras de modo que es necesario extraer toda la unidad del AFM de la parte inferior del criostato. Además, debido a que una vez que la unidad del AFM es situada en el interior del criostato no se dispone de ningún acceso óptico, se debe de realizar un preajuste de la posición relativa entre la micropalanca y el detector a temperatura ambiente. Asimismo el gran tamaño que requiere un criostato en el que introducir toda la unidad del AFM junto con los componentes del detector repercute en gran medida en el diseño del sistema experimental.

En los sistemas cuya termalización a temperaturas criogénicas se realiza mediante el tipo “dedo frío”, la unidad del AFM se acopla a la superficie de un criostato de baño, el cual está rodeado por una camisa de nitrógeno líquido, mediante disipadores de calor flexibles (trenzas) de alta conductividad térmica, generalmente cobre y plata. Aunque en este tipo de sistemas criogénicos todo el conjunto resulta ser muy compacto, las temperaturas alcanzadas en la unidad del AFM quedan muy por encima de la temperatura del baño de helio (en torno a 40K⁷) de modo que es necesario rellenar el criostato con helio líquido cada pocas horas debido al excesivo consumo que se produce.

Como alternativa surgen los sistemas que emplean termalización mediante “baño superior” ampliamente utilizados en instrumentación de microscopía de efecto túnel a baja temperatura (LT-STM)^{8, 9}. En estos, el criostato de baño de helio líquido se suspende de la parte superior de una brida del sistema de UHV y la unidad del STM, rodeada por escudos de radiación, se acopla mecánicamente a la superficie inferior del criostato. Este es el caso del sistema experimental desarrollado durante la presente tesis doctoral, en el cual la termalización de la unidad del ncAFM a temperaturas criogénicas se realiza mediante un criostato de baño de LHe construido por Cryovac GmbH de diseño conjunto acorde a las especificaciones del sistema. El criostato está formado por un conjunto de cilindros concéntricos con un recipiente interior de 10,5L donde se almacena el helio líquido (LHe). La parte inferior de este recipiente interior tiene una base de cobre pulido a espejo donde se

acopla fuertemente atornillado la parte superior del microscopio. Rodeando el tanque de helio se encuentra una camisa cilíndrica con una capacidad para 20L que se rellena con nitrógeno líquido y que actúa como escudo antirradiación. Se pueden encontrar más detalles acerca del sistema criogénico en la tesis doctoral del Dr. Miguel Moreno-Ugeda².

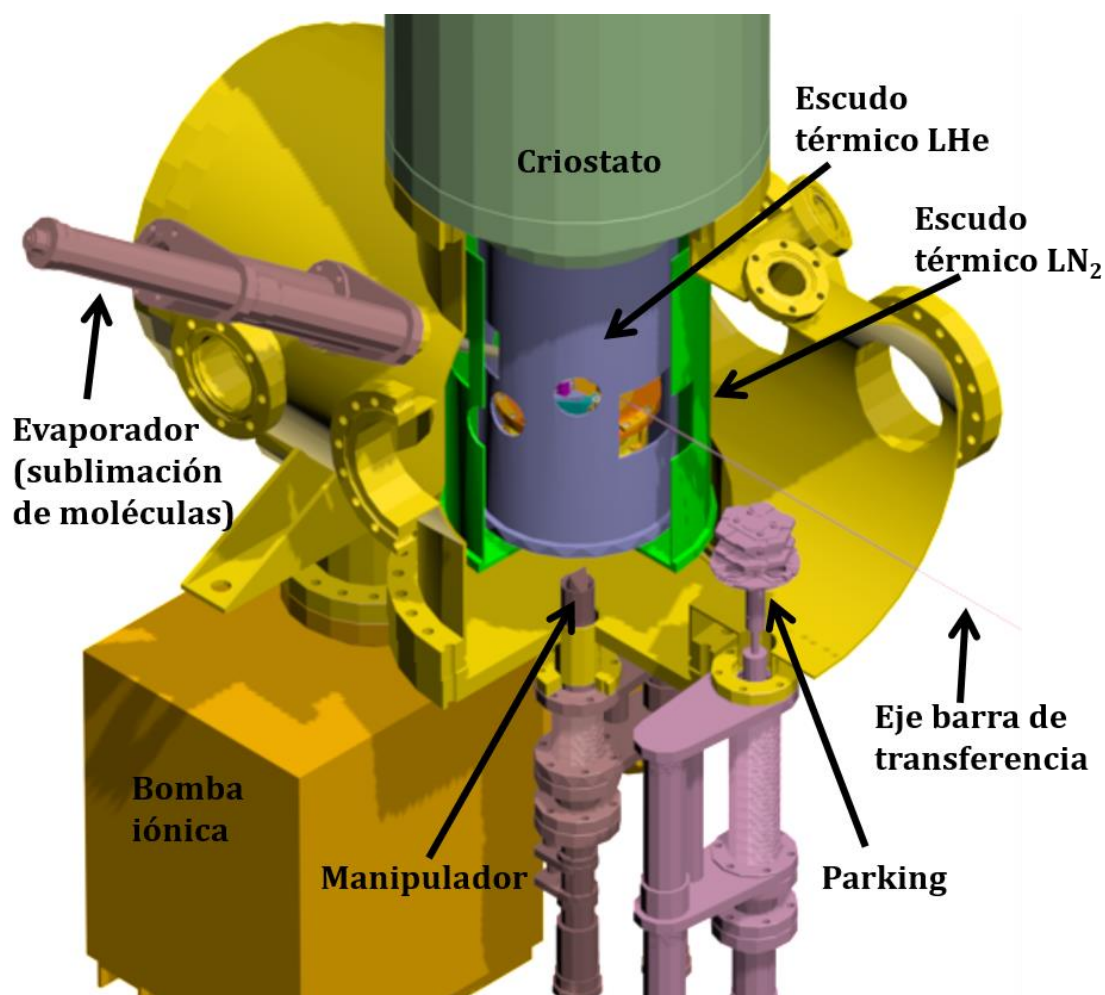


Figura 2.3 Cámara de LT-ncAFM. Imagen en perspectiva 3D de la cámara de LT-ncAFM donde se indican tanto los diferentes componentes dispuestos en esta como el eje longitudinal del sistema de UHV. Los componentes quedan descritos con detalle en el texto principal.

Para una correcta termalización de la unidad del ncAFM a temperaturas criogénicas se requiere de la minimización de la transferencia de calor por conducción a través de los distintos cables que conducen las señales pertinentes. Dado que los cables conectan la unidad del ncAFM con los componentes electrónicos en el exterior del sistema de UHV, estos confeccionan una fuente constante de calor. A lo largo del recorrido de los cables se realiza

una termalización previa a la unidad del ncAFM. En la [figura 2.4a](#) se muestran fotografías de las diferentes etapas de termalización del cableado de la unidad del ncAFM realizado a lo largo del criostato. Todos los cables, incluida la fibra óptica son introducidos en la parte superior del criostato utilizando diferentes pasamuros de UHV. La fibra óptica es introducida a través de un pequeño taladro de 0,1mm de diámetro en una brida de acero inoxidable. Una vez introducida la fibra óptica el hueco del taladro es sellado con pegamento especial de UHV. Esto corresponde a la primera etapa del cableado. Después se termalizan utilizando como punto de anclaje la barra metálica de la que se suspende el tanque de LHe y posteriormente son introducidos a través del tanque de LHe por tres tubos de acero inoxidable que lo atraviesan longitudinalmente hasta la base de cobre pulido, como se puede observar en la fotografía de la [figura 2.4b](#).

Con la finalidad de minimizar la absorción por radiación en el microscopio este se rodea por dos escudos cilíndricos y concéntricos termalizados a 77K y 4.2K fuertemente atornillados a la parte inferior de la camisa de nitrógeno líquido y la base inferior del tanque de helio líquido respectivamente. Ambos escudos están realizados en aluminio con la superficie pulida a espejo y cuentan con ventanas circulares de 28mm de diámetro de vidrio tipo KG1, que filtra el espectro electromagnético fuera del rango del visible (especialmente filtran en el infrarrojo), para la observación de la unidad del ncAFM. Además estos escudos, que fueron diseñados en conjunto con Cryovac, cuentan con tres aperturas móviles para facilitar el acceso a la unidad del ncAFM desde el exterior. Cada una de estas aperturas móviles se abre y cierra mediante manipuladores rotacionales situados en la parte superior del criostato y están diseñadas para situaciones muy concretas. En la parte inferior de los escudos se sitúa una apertura por la cual accede un manipulador con el que se realiza el acople y desacople de la unidad del ncAFM (ver [sección 2.3.4](#)). Una trampilla en los escudos, centrada en el eje longitudinal del sistema de UHV permite el acceso de la barra de transferencia hacia a la unidad del AFM para permitir el cambio de puntas y muestras a temperaturas criogénicas (ver [sección 2.3.4](#)). La tercera trampilla en los escudos antirradiación permite depositar adsorbatos en la muestra a baja temperatura. La composición de adsorbatos muy volátiles (como la 1,3,5-tricina) puede ser caracterizada mediante el espectro realizado por un cuadrupolo de masas situado en la cámara del LT-AFM.

La [figura 2.4c](#) muestra el escudo antirradiación interior fuertemente atornillado a la base inferior del cilindro que contiene el LHe. Además se muestran dos accesos ópticos y la

apertura móvil destinada a facilitar la exposición de la muestra a adsorbatos a baja temperatura.

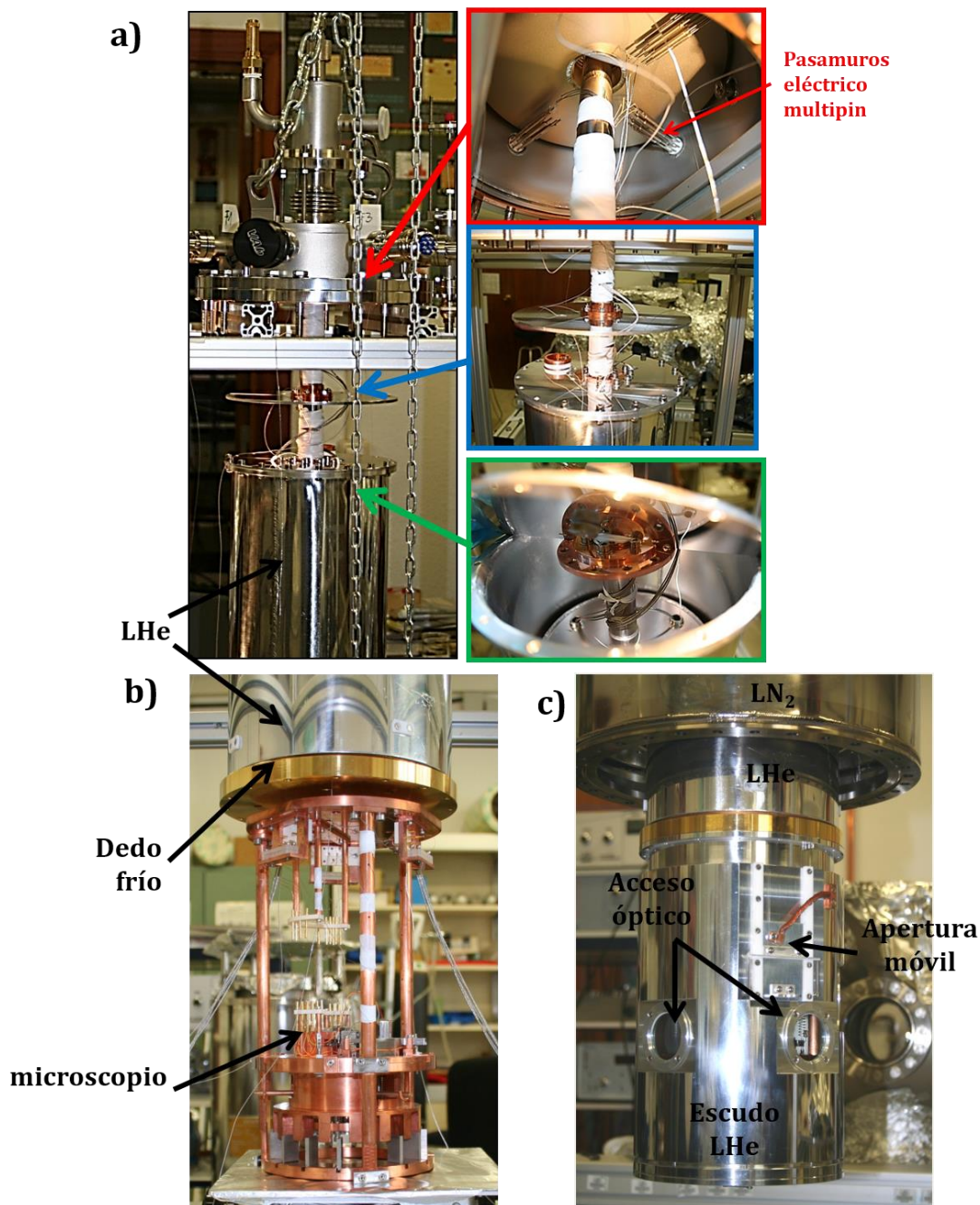


Figura 2.4 Termalización a temperaturas criogénicas. –a) Fotografías donde se muestran los diferentes puntos de termalización a lo largo del tubo metálico del que se suspende el tanque de LHe. –b) Fotografía de la unidad del nCAFM previa a su acoplamiento con la base inferior del tanque de LHe. –c) Fotografía del escudo antirradiación acoplado al tanque de LHe. En la fotografía se observan dos accesos ópticos y una apertura móvil en el escudo.

En este tipo de sistemas criogénicos el correcto posicionamiento de la fibra óptica respecto de la micropalanca mientras se observa a través de los escudos de radiación resulta complicado y requiere de un complejo sistema que se detallará en la [sección 2.3.3.3](#).

Por último, sobre un manipulador traslacional acoplado a otro rotacional y enfocado en el eje longitudinal del sistema de UHV se halla un *parking* de 3 plantas en el que se pueden posicionar un total de 4 muestras, 8 micropalancas y 4 evaporadores. Esto permite mantener muestras y puntas limpias en condiciones de UHV y protegidas de posible contaminación proveniente de la preparación de las muestras.

2.3 Microscopio de fuerzas atómicas. Unidad de ncAFM.

A continuación se describen los diferentes componentes que forman la unidad del ncAFM cuyo diseño y desarrollo se ha realizado durante el transcurso de la presente tesis inspirándose en diseños previos^{2, 10}. Se hará hincapié en la funcionalidad de cada uno de los componentes y los materiales empleados que deben de cumplir con dos requisitos primordiales como son: compatibilidad con entornos de UHV y alta conductividad térmica a baja temperatura. Partiendo de una descripción más generalizada de la estructura del microscopio se pretende llegar a una descripción más detallada de los componentes más fundamentales del ncAFM. También se describirán los mecanismos por los cuales se pueden satisfacer los principales requerimientos del sistema, a saber:

- Rápida termalización a temperaturas criogénicas sin hacer uso de un consumo excesivo de helio líquido.
- Bajo nivel de ruido eléctrico y mecánico.
- Rápido y cómodo intercambio de puntas y muestras a baja temperatura.
- Diseño compacto para una alta estabilidad mecánica de los componentes dinámicos de la unidad del ncAFM.
- Versatilidad en el tipo de muestras utilizadas.
- Método preciso para el correcto posicionamiento de la fibra óptica.

La estructura general de la unidad del ncAFM se puede dividir en dos subestructuras a tenor de su movilidad. De este modo distinguimos una estructura fija en rojo y una estructura móvil en amarillo en la [figura 2.5](#), las cuales serán detalladas junto con sus componentes principales en las siguientes secciones.

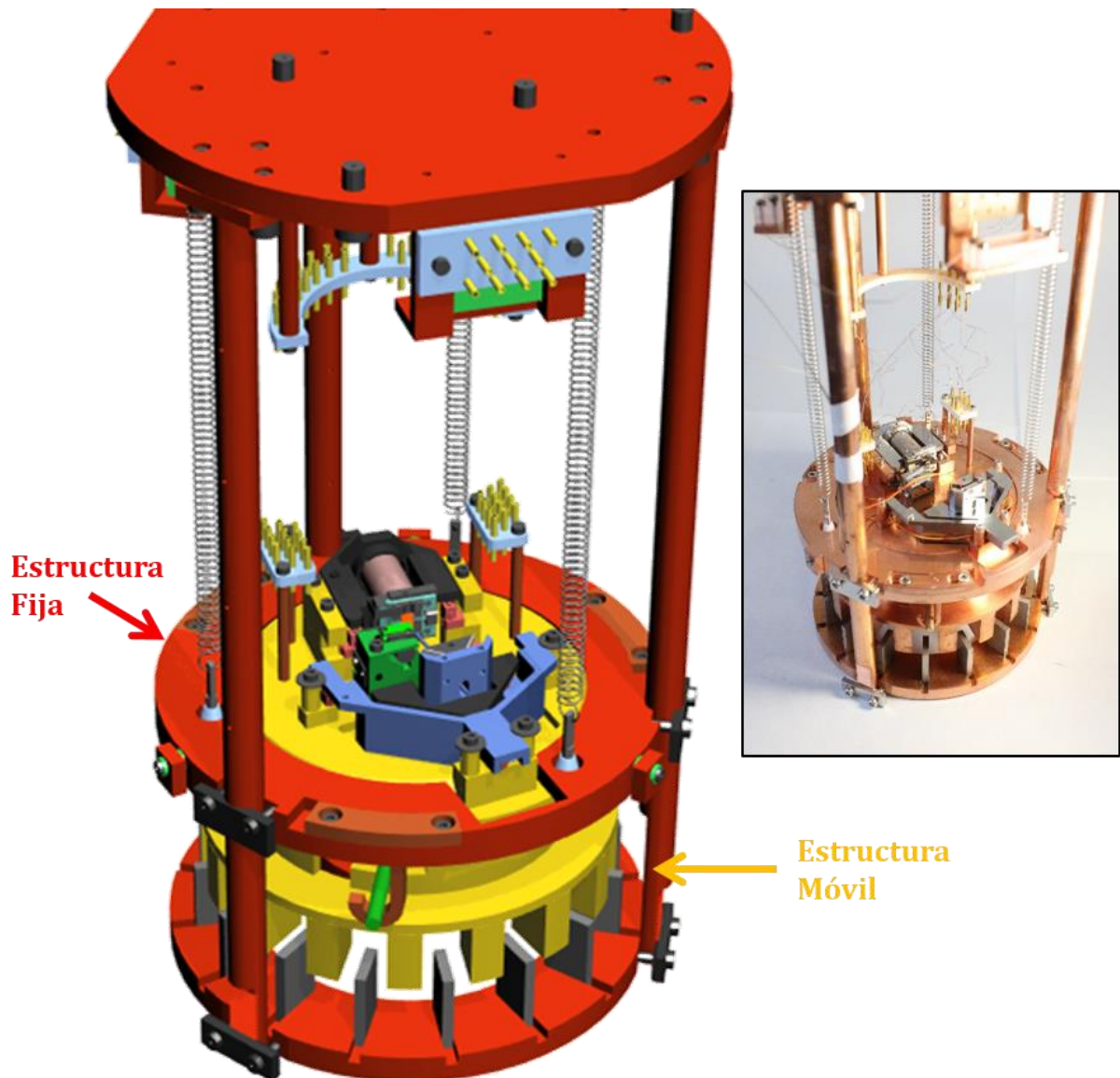


Figura 2.5 Unidad de LT-ncAFM. Imagen 3D en perspectiva utilizada durante el diseño de la unidad del ncAFM. En rojo se marca la estructura fija mientras que en amarillo se muestra la estructura móvil. A la derecha se muestra una fotografía de la unidad del ncAFM con todos los componentes ensamblados.

2.3.1 Estructura fija.

La estructura fija, mostrada en la [figura 2.6](#), consiste en tres bases circulares concéntricas construidas en cobre libre de oxígeno (OFHC) y pulido, unidas entre sí mediante tres barras del mismo material dispuestas a 120° . Dado que el eje que une los centros de estas tres bases se dispone perpendicular al eje del sistema de UHV pero a diferentes alturas podemos hablar de una base superior, una base intermedia y una base inferior.

Cada una de estas bases tiene su propia función por lo que se detallarán por separado sus componentes y sus funcionalidades.

-Base Superior: La función principal de la base superior es termalizar a temperaturas criogénicas toda la estructura del ncAFM. Para ello se atornilla fuertemente la base superior de la estructura fija pulida a espejo a la base inferior del tanque de LHe que actúa como baño térmico. El resto de la estructura fija es termalizada gracias a la alta conductividad térmica de las tres barras de cobre que unen las tres bases. En la parte inferior de la base superior tres conectores de alúmina forman la segunda etapa del cableado de la unidad del AFM. A partir de este punto las señales eléctricas son conducidas por cables de cobre de $100\mu\text{m}$ de diámetro con un recubrimiento aislante de Kapton. Inmediatamente estos cables de $100\mu\text{m}$ son termalizados a 4,2K por contacto con dos planchas de zafiro, el cual presenta una alta conductividad térmica y baja conductividad eléctrica a baja temperatura. Aún en la parte inferior de la base superior, pero por debajo de la segunda etapa del cableado, se encuentra una pieza de alúmina en forma de semicircunferencia donde se realiza la tercera etapa del cableado. Esta etapa del cableado, además de proporcionar un punto de apoyo donde los cables reducen tensiones debidas a los desplazamientos de la base móvil, sirve como punto de sujeción y guía para la fibra óptica. De la cara inferior de la base superior y, atornillados a ésta mediante sujeciones regulables, cuelgan tres muelles que comunican ésta con la estructura móvil.

En la base superior se encuentra, además, fijado uno de los dos diodos de silicio DT-670A-SD suministrados por Lake Shore Cryotronics utilizados en la termometría de la unidad del ncAFM a modo de control de la temperatura del criostato de baño LHe.

-Base intermedia: Esta base, en la posición central, realiza la función de punto de fijación y termalización de la base móvil. Tres taladros en el exterior de la base permiten el paso de los tres muelles que sustentarán la estructura móvil cuando esta esté completamente desacoplada. La parte central de la base intermedia es un hueco circular complementario con la base móvil y de bordes cónicos de modo que se facilita el centrado de la base móvil en su transición de desacoplamiento y acoplamiento (ver [sección 2.3.4](#)). En la parte inferior y dispuestas a 120° se disponen tres piezas con forma de “J” donde quedarán ancladas tres varillas de bronce fosforoso (tipo C-311 90/10) durante la posición de acoplamiento de la base móvil (ver [sección 2.3.4](#)).

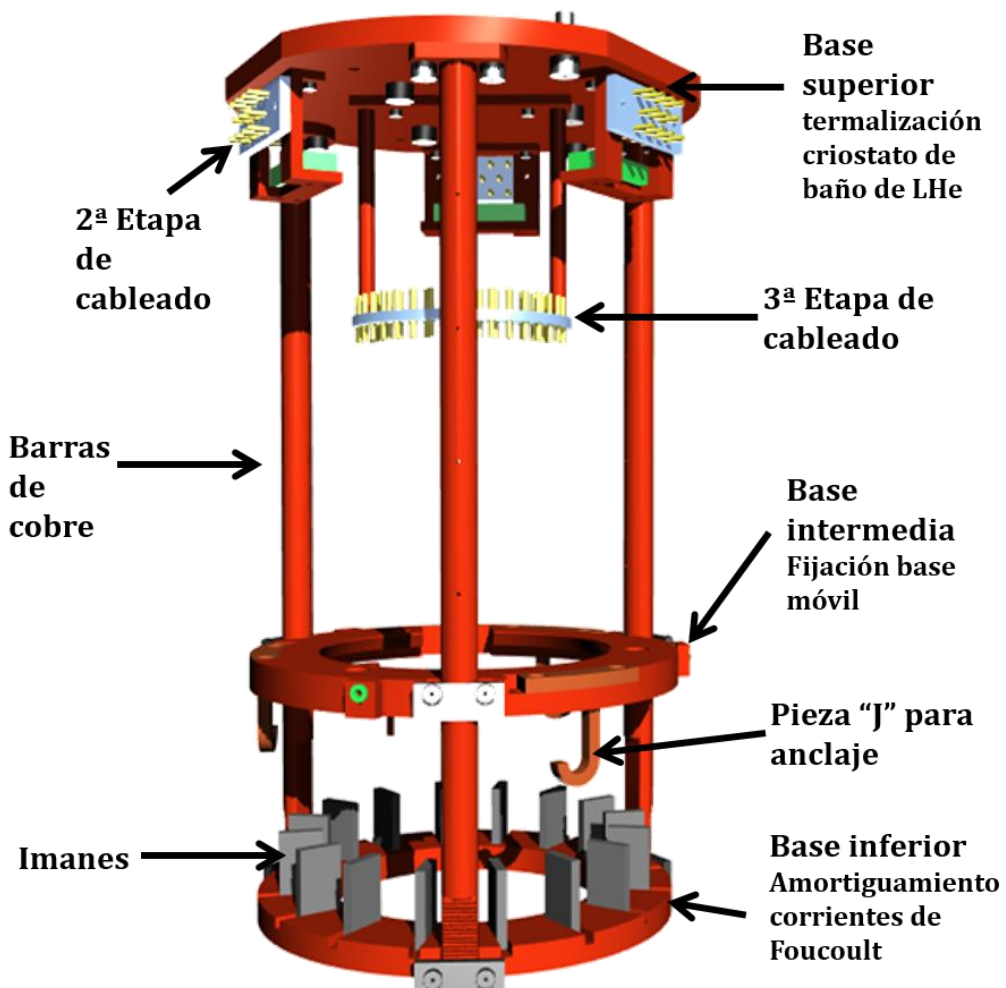


Figura 2.6 Estructura fija. Imagen 3D en perspectiva de la unidad del ncAFM de la estructura fija. En la imagen se indican las tres bases que componen la estructura además de las dos etapas del cableado y la etapa de amortiguamiento por corrientes de Foucault. Las tres barras de cobre unen la estructura mientras que las piezas en forma de J sirven para el anclaje de la estructura móvil.

-Base inferior: la base inferior proporciona una etapa de estabilidad mecánica en la unidad del ncAFM. Esta etapa de amortiguamiento de vibraciones mecánicas actúa como freno magnético por inducción de corriente de Foucault. En la base inferior, 16 imanes de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (IBS Magnet, Berlin) con un campo remanente de aproximadamente 1T están pegados en surcos equiespaciados en formación radial, con la imanación en el mismo sentido a lo largo de su cara más estrecha. Como veremos en la siguiente sección, en la parte inferior de la estructura móvil se alinean en el espacio existente entre cada dos de estos imanes una pestaña de cobre. El movimiento de la estructura móvil relativo a la estructura fija quedará reflejado en una variación del flujo magnético perpendicular en las pestañas metálicas, de modo que de acuerdo a la Ley de Faraday se induce una corriente eléctrica en estas que se opone al desplazamiento inicial, actuando como freno magnético.

2.3.2 Estructura móvil.

La unidad del ncAFM donde se realizan las medidas en un experimento de ncAFM queda íntegramente alojada en la estructura móvil, mostrada en la [figura 2.7](#). La pieza, construida a partir de un único bloque de cobre libre de oxígeno, muestra una forma cilíndrica con una base superior sólida donde se sitúa la unidad del ncAFM (detalles en la [sección 2.3.3](#)), mientras que el interior y la base inferior son huecos para poder realizar el acoplamiento y desacoplamiento de la estructura móvil con la estructura fija.

Además de los componentes que conforman la unidad del AFM, en la estructura móvil se encuentra la cuarta y última etapa del cableado del microscopio. Esta etapa consiste en dos planchas de alúmina posicionadas horizontalmente donde se realiza la conexión entre las señales provenientes de la tercera etapa del cableado en la base superior de la estructura fija y los diferentes componentes de la unidad del ncAFM. De este modo se reducen las vibraciones fuera de la estructura móvil que puedan afectar al correcto funcionamiento de los componentes de la unidad del ncAFM al reducir las tensiones en el cableado de los componentes.

En la parte inferior de la estructura móvil, 16 pestañas de cobre, posicionadas radialmente y equiespaciadas, componen, junto con los imanes de la estructura fija, la etapa de amortiguamiento por corrientes de Foucault cuando la estructura móvil desciende de modo que las pestañas de cobre quedan a la altura de los imanes de la estructura fija.

En el hueco interior de la estructura móvil se encuentra el dispositivo que permite el acoplamiento de ésta. Con este propósito se han realizado tres aperturas a 120° en el cuerpo central de la estructura móvil. El mecanismo por el cual la estructura móvil es acoplada o liberada de la estructura fija será detallado en la [sección 2.3.4](#).

Dada la complejidad y relevancia de los componentes de la unidad del ncAFM, esta será detallada en la siguiente sección.

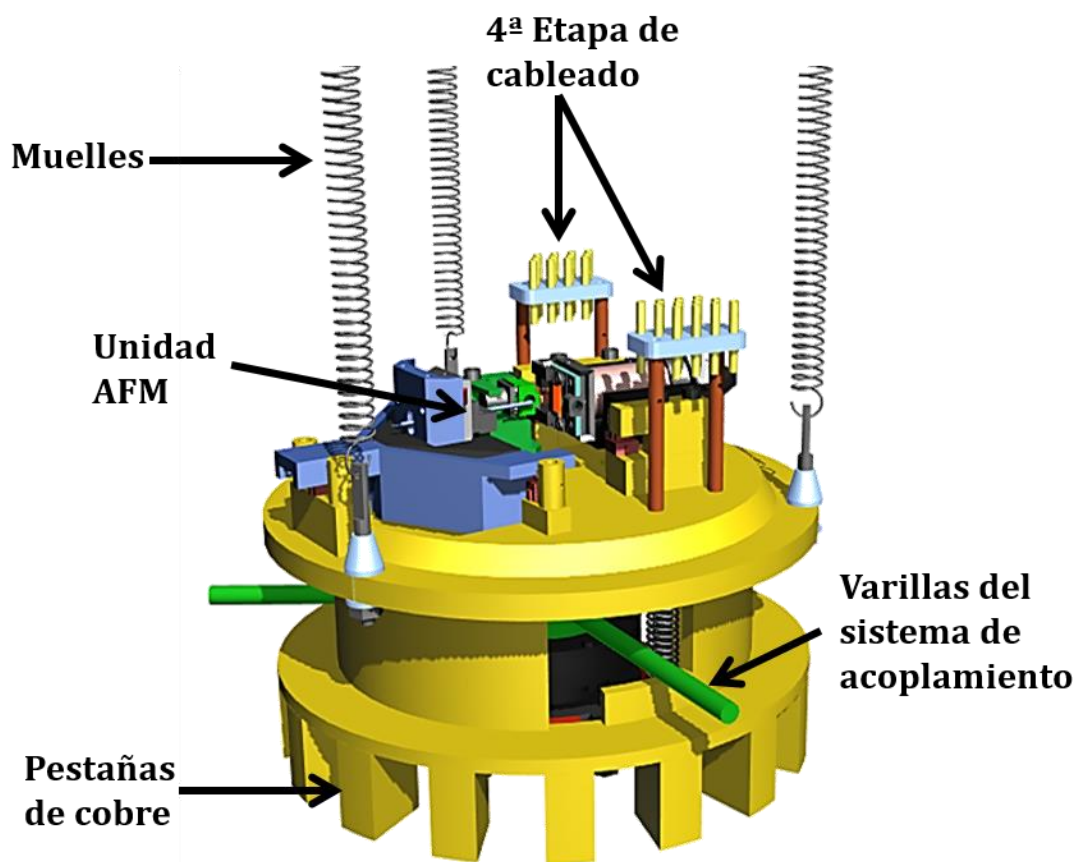
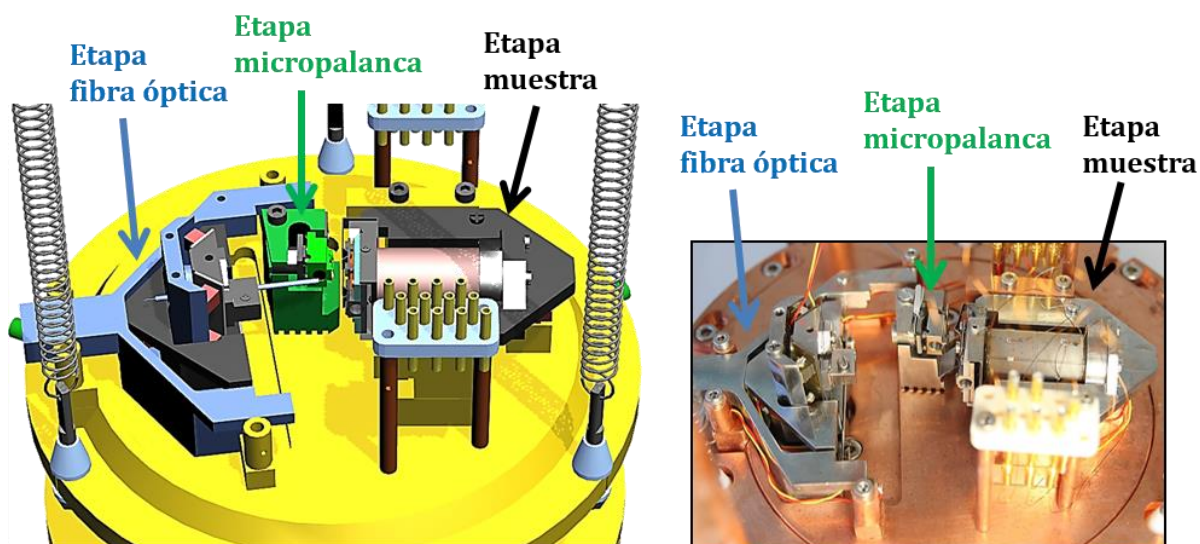


Figura 2.7 Estructura móvil. Imagen 3D en perspectiva utilizada durante el diseño de la unidad del ncAFM de la estructura móvil (color amarillo). En la figura se indican los diversos componentes de esta que quedan detallados en el texto principal.

2.3.3 Unidad del ncAFM.

Como se mencionaba en el anterior capítulo, en un experimento de AFM en modo dinámico una punta unida a una micropalanca en voladizo (*cantilever*) oscila con una amplitud y

frecuencia dada mientras explora la superficie de la muestra. La primera etapa para el control de la dinámica de la micropalanca es su detección, que en nuestro caso se realiza mediante interferometría a través de una fibra óptica.



*Figura 2.8 **Unidad del ncAFM.** Imagen 3D en perspectiva de la unidad del ncAFM a la izquierda. A la derecha se muestra una fotografía de la unidad del ncAFM a modo de comparación. En ambas imágenes se indican las tres etapas que componen la unidad del ncAFM: la etapa de la fibra óptica, la etapa de la micropalanca y la etapa de la muestra.*

Podemos destacar tres etapas o partes bien diferenciadas que componen la unidad del ncAFM mostradas en la [figura 2.8](#): la etapa de la muestra, para el acercamiento/alejamiento de la muestra hacia la punta y el piezo-tubo para realizar el movimiento en tres dimensiones de la muestra; la etapa de la micropalanca, donde se sitúa y excita la vibración de la micropalanca; y la etapa de la fibra óptica, donde se encuentran los mecanismos que llevan al correcto posicionamiento de la fibra óptica en la parte posterior de la micropalanca.

Los criterios principales que se han tenido en cuenta en el diseño de la unidad del ncAFM han sido una alta estabilidad mecánica, un fácil y rápido intercambio de puntas y micropalancas en ambientes criogénico, un sencillo y preciso posicionamiento de la fibra óptica respecto de la micropalanca en la configuración de medidas y un fácil movimiento de aproximación de la muestra hacia la micropalanca. El intercambio de puntas y muestras se realiza de manera sencilla mediante la barra de transferencia que posee un movimiento horizontal, vertical y de

rotación. Para proteger la fibra óptica y la muestra durante el proceso de intercambio de puntas, estas se alejan de la etapa de la micropalanca gracias a la acción de un sistema de motores piezoeléctricos inerciales que nos permiten, además, realizar movimientos con precisión de unos pocos nanómetros. Además se ha tenido en cuenta la posibilidad de acceder ópticamente a la unidad del ncAFM desde el exterior del sistema UHV para facilitar no solo el intercambio de puntas y muestras sino también el acercamiento de la muestra hacia la micropalanca y el posicionamiento de la fibra óptica respecto de esta.

En las siguientes subsecciones se da una descripción minuciosa de cada una de estas etapas que conforman la unidad del ncAFM de manera independiente.

2.3.3.1 Etapa de la muestra.

La etapa de la muestra engloba todos los componentes encargados de realizar el movimiento de barrido entre la punta y la muestra, mantener estable la distancia punta-muestra, alejar la muestra para el intercambio de puntas y muestras y aplicar el voltaje entre punta y muestra. La etapa de la muestra se presenta en la [figura 2.9](#), tanto en el diseño en 3D como en la fotografía de la derecha.

Un piezoeléctrico (Staveley SensorsEBL#2) con forma de tubo en posición horizontal es el encargado de realizar el movimiento en tres dimensiones de la muestra con respecto de la punta. El piezo-tubo de diámetro interno 9mm, diámetro externo 11mm y longitud 22mm, muestra 8 sectores independientes y de igual tamaño, 4 en la mitad superior y 4 en la mitad inferior. Los 4 sectores de la mitad inferior son contactados eléctricamente de forma independiente y se encargan de realizar el movimiento en las direcciones X e Y entre muestra y punta.

En cambio, los 4 sectores de la mitad superior son contactados eléctricamente entre sí utilizando pegamento conductor compatible con UHV y temperaturas criogénicas (EPO-TEK H20E), de modo que todos los sectores reciben exactamente el mismo voltaje actuando como un único electrodo que ocupa toda la mitad superior del piezo-tubo. Esta mitad superior es la encargada de realizar las variaciones de la distancia punta-muestra. Un extremo del piezo-tubo está fijado en una pieza de acero inoxidable, en el otro extremo está acoplado el porta-muestras. Para un correcto acoplamiento del porta-muestras, en el extremo del piezo-tubo y unido a este mediante un pegamento no conductor (EPO-TEK H74F), se encuentra la cama del

porta-muestras. Esta cama realizada en molibdeno es una pieza rectangular plana, con paredes en tres de sus lados donde encaja el porta-muestras. Dos pestañas de tántalo flexibles soldadas a la cama ejercen la presión necesaria en el porta-muestras de modo que este queda mecánicamente fijado a la cama. Estas pestañas, con la forma y doblez adecuada para un buen contacto con el porta-muestras, aplican el voltaje a la muestra a través del cable que lleva el voltaje bias. Para garantizar el aislamiento eléctrico de la muestra y del resto de componentes de esta etapa en la cama se colocan tres esferas de rubí de 1mm de diámetro sobre las que se apoya el porta-muestras.

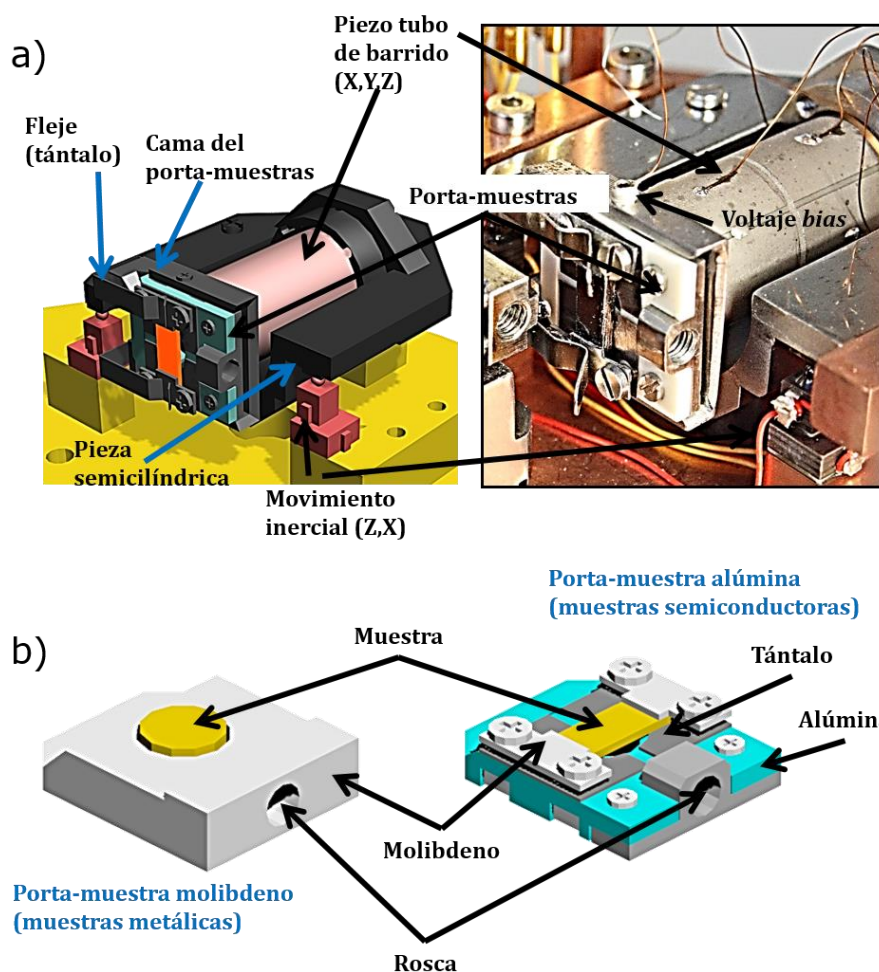


Figura 2.9 Etapa de la muestra. –a) Imagen 3D y fotografía de la etapa de la muestra. En estas se puede observar el piezo-tubo encargado del barrido de la muestra, los piezoeléctricos de cizalla encargados del movimiento inercial y el porta-muestras. –b) Representación 3D de los dos tipos de porta-muestras empleados en la presente tesis doctoral para la preparación de muestras metálicas y semiconductoras. También se muestra la rosca de métrica 2,5 que permite el intercambio de muestras mediante la barra de transferencia.

Bajo el semicilindro que alberga el piezo-tubo de barrido y en un hueco circular en la base móvil se coloca un imán de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ con forma de disco de 9,5mm diámetro encargado de estabilizar y compactar la etapa de la muestra.

La muestra se fija al piezo-tubo que realiza el movimiento en tres dimensiones mediante la cama donde descansa el porta-muestras. En la realización de la presente tesis se han utilizado dos tipos de porta-muestras atendiendo a las necesidades a la hora de la preparación de las distintas muestras. Las muestras de semiconductores como el germanio han sido montadas sobre un porta-muestras de alúmina fabricado por la compañía Unisoku Co., Ltd. En el porta-muestras de alúmina, la muestra, de forma rectangular, es fijada a la base de alúmina mediante dos láminas superiores de molibdeno y otras dos inferiores de tántalo atornilladas a la base de alúmina a cada lado de la muestra. Este porta-muestras es ideal para la preparación de las muestras mediante calentamiento resistivo ya que las láminas superiores facilitan el contacto con los electrodos mientras que las inferiores impiden el contacto directo de la muestra con la alúmina, la cual es un aislante eléctrico con muy baja presión de vapor a altas temperaturas. Para preparar las muestras de metales como el platino, se montaron sobre porta-muestras de molibdeno de diseño propio. En este porta-muestras, la muestra se aloja en el interior de un rectángulo de molibdeno de altura 3mm con una apertura circular en la cara superior por donde asoma la superficie pulida de la muestra. La muestra está anclada al porta-muestras gracias a un fleje de hilo de wolframio de diámetro 0,5mm. La cara inferior del porta-muestras está abierta casi en su totalidad lo que permite tanto introducir la muestra y fijarla con el fleje como enfocar el filamento que realiza el bombardeo electrónico directamente sobre la parte no pulida de la muestra.

2.3.3.2 Etapa de la micropalanca.

La segunda etapa que se describe en esta sección es la etapa de la micropalanca. Esta concierne a todo lo relativo a la dinámica y mecánica de la micropalanca. Primero de todo, debemos comprender que en un experimento de FM-AFM la estabilidad mecánica de la vibración en la micropalanca resulta crucial pues rigurosamente se exige que la oscilación de la vibración se mantenga constante durante las medidas y además el sistema de realimentación debe de ser capaz de responder a los relativamente pequeños Δf de resonancia de la micropalanca (pequeños en comparación con la frecuencia de resonancia)¹¹. Por lo tanto, el conjunto de componentes encargados de llevar a cabo la excitación de la

micropalanca debe de producir en ésta vibraciones limpias, de modo que no surjan inestabilidades mecánicas. Dado que en FM-AFM el gradiente de fuerza mínimo detectable viene dado por¹¹:

$$\delta F'_{\min} = \sqrt{\frac{2k k_B T B}{\pi A^2 Q f_0}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde k es la constante elástica de la micropalanca, k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura de la micropalanca, B el ancho de banda, A la amplitud de oscilación, f_0 la frecuencia de resonancia libre y Q el factor de calidad de la oscilación. De la ecuación 2.1 resulta evidente que un incremento del Q aumentará la sensibilidad de la fuerza detectada durante el experimento, de modo que la unidad del ncAFM requiere de un diseño que permita un alto valor de Q .

Otro requisito fundamental que se propuso durante el diseño de la unidad del AFM es el poder realizar el intercambio de puntas en condiciones de UHV y a temperaturas criogénicas, por tanto se debía de dotar al diseño de facilidades en este sentido. Aunque el intercambio de puntas y muestras será tratado en la [sección 2.3.4](#), como parte importante en la estabilidad de la etapa de la micro-palanca se adelantará a la presente sección los detalles del porta-micropalanca empleado. Los porta-micropalancas utilizados han sido suministrados por Unisoku Co., Ltd. Estos consisten en un pequeño bloque de dimensiones 8x6x4,6mm³ construido en acero inoxidable magnético (SUS 430). En la parte superior del bloque se ha tallado cerca de un extremo y con un ángulo de 6° respecto a la base una cama con la superficie pulida donde descansará el chip de silicio donde va unido el extremo fijo de la micropalanca. Así mismo en el otro extremo de la parte superior se ha realizado una rosca de métrica 2mm. En esta se atornilla una fina lámina de tántalo ligeramente curvada que presiona el chip de la micropalanca y lo acopla al porta mecánicamente. En la parte inferior del porta-micropalancas se han tallado 4 surcos en forma de semicilindro de diámetro 1,5mm, tres de ellos de forma longitudinal y un cuarto de forma transversal que recorre todo el ancho del porta-micropalancas cerca del extremo donde queda fijado el chip (ver [figura 2.10b](#)).

La etapa de la micropalanca, mostrada en la [figura 2.10a](#), requiere de un piezo-actuador que transmita la vibración a la micropalanca además de un mecanismo por el cual el porta-micropalancas se acople al piezo-actuador. En el diseño se ha empleado acoplamiento magnético. Para ello se dispone de un bloque de acero inoxidable de dimensiones 18x14x14mm³ fuertemente atornillado a la base móvil. En la parte superior, una apertura en

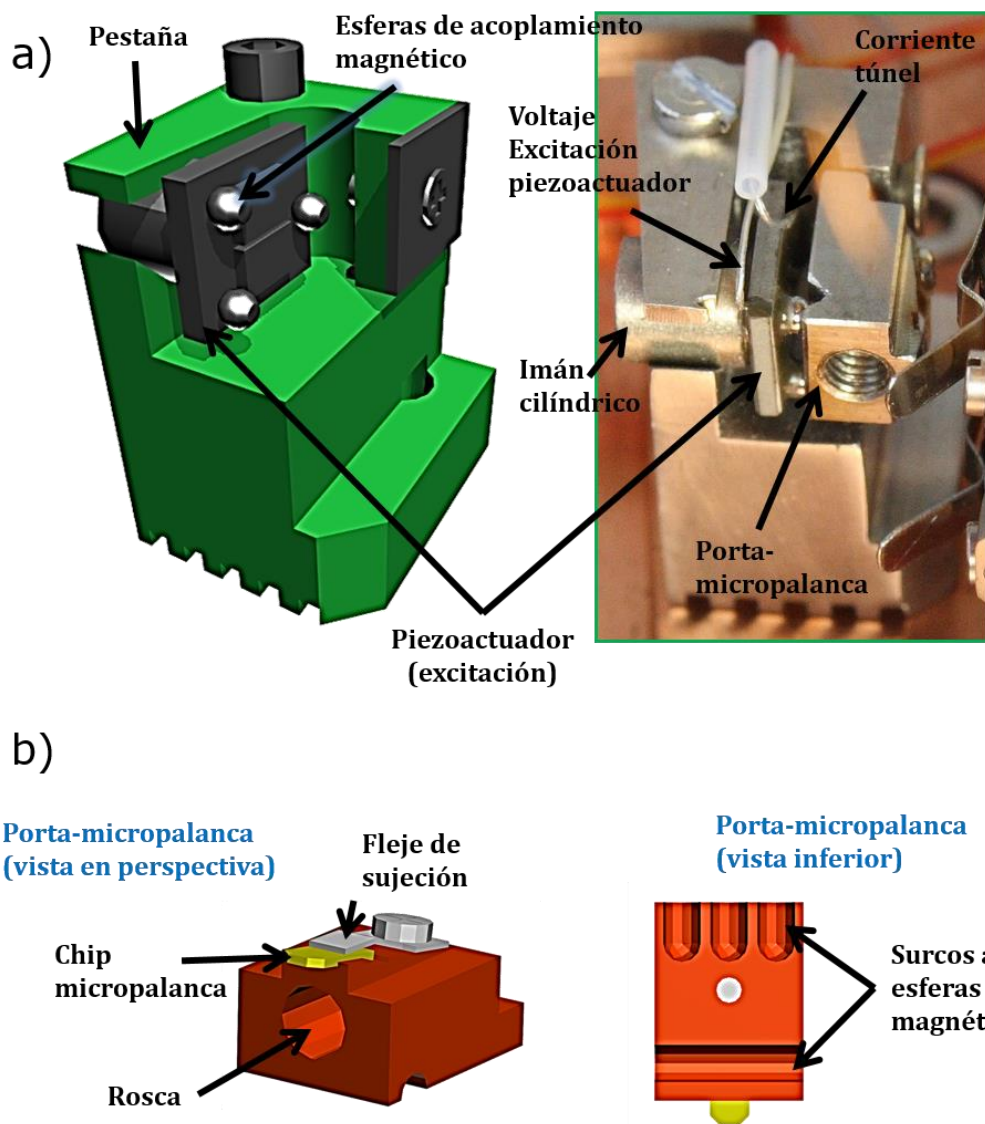


Figura 2.10 Etapa de la micropalanca. –a) Imagen 3D y fotografía de la etapa de la micropalanca. En estas se puede observar el actuador piezoeléctrico encargado de la excitación de la micropalanca y el imán cilíndrico que los mantiene acoplados. –b) Representación 3D de dos vistas del porta-micropalanca donde se indica el fleje que sostiene el chip de la micropalanca y los surcos donde apoyan las 3 esferas magnéticas. También se muestra la rosca de métrica 2.5mm que permite el intercambio de muestras mediante la barra de transferencia.

el bloque permite apoyar horizontalmente un imán $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ con forma cilíndrica de 5mm de diámetro y 5mm de altura cuyo campo remanente es de aproximadamente 200mT. En la parte superior del bloque, una lámina gruesa de acero atornillada al bloque impide que el imán se mueva de su posición. En un extremo del imán cilíndrico y paralelo a su base se ha pegado con pegamento epoxi no-conductor un actuador piezoeléctrico plano. En la otra superficie del

actuador piezoeléctrico se disponen tres esferas de acero magnético de diámetro 1,5mm formando un triángulo isósceles en la base del piezo-actuador. Sobre el plano formado por estas tres esferas se apoyarán los surcos de la base inferior del porta-micropalanca de modo que el imán cilíndrico y las esferas imantadas mantienen acoplado el porta-micropalanca al actuador piezoeléctrico. Una pestaña metálica atornillada al bloque de la etapa de la micropalanca permite la sujeción de los cables coaxiales blindados que conducen las señales de excitación del actuador piezoeléctrico y de la corriente túnel. La corriente túnel se obtiene a través de una de las esferas metálicas donde se apoya el porta-micropalanca. Las tres esferas metálicas están desacopladas del actuador piezoeléctrico eléctricamente mediante una capa de pegamento aislante.

2.3.3.3 Etapa de la fibra óptica.

Aunque la interferometría óptica proporciona una alta sensibilidad en la detección de la dinámica de la micropalanca, un posicionamiento incorrecto del haz láser en la parte posterior de la micropalanca puede reducir drásticamente la señal obtenida. Es por esto que el principal inconveniente de este método de detección no es solo focalizar correctamente el haz laser como también posicionar la fibra óptica en un lugar concreto relativo a la micropalanca (ver [sección 1.8.1](#)). Además, el extremo libre de la fibra óptica al cual se le ha desprovisto del recubrimiento nativo, resulta ser muy frágil y es imprescindible protegerlo debidamente durante el intercambio de puntas y muestras.

Teniendo en cuenta esto, se ha dotado a la etapa de la fibra óptica de una serie de partes móviles, visibles en la [figura 2.11](#), las cuales permiten de manera independiente desplazar la fibra óptica en tres dimensiones a lo largo de varios milímetros con una precisión de decenas de nanómetros. Ya que estas partes móviles operan de modo independiente, a continuación describiremos detalladamente cada una de ellas de manera individualizada, siendo estas nombradas por su movimiento respecto de la micropalanca como: etapa de acercamiento/alejamiento, etapa desplazamiento longitudinal y etapa de desplazamiento transversal. Por último, se describirá el tipo de fibra óptica empleada y su tratamiento en la unidad del ncAFM.

-Acercamiento/alejamiento: el movimiento de acercamiento/alejamiento de la fibra óptica hacia la posición de la micropalanca se realiza en esta etapa, la cual se puede observar marcada en azul en la [figura 2.11](#). Sobre la superficie superior de la base móvil y en tres bloques de cobre se adhieren con pegamento aislante tres bloques de piezoeléctricos de cizalla que actúan como motor inercial. Encima de cada una de estos bloques de piezoeléctricos se ha pegado, también con pegamento aislante, una esfera de rubí de diámetro 1mm donde apoyará la pieza que realiza el movimiento de acercamiento/alejamiento. Esta pieza de acero inoxidable magnético, tiene forma de “Y” sólida de modo que en la parte inferior de cada uno de sus tres bazos, una fina lámina de zafiro apoya sobre cada una de las esferas de rubí de modo que toda la pieza en forma de “Y” desliza cuando se produce el movimiento inercial. En la parte sólida de la “Y” se deja un hueco donde encajará la pieza encargada de la siguiente fase del movimiento de la fibra óptica. Bajo esta pieza y en un hueco circular tallado en la base móvil se halla un imán de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ con forma circular y de diámetro 9,5mm que proporciona estabilidad mecánica a toda la etapa.

Esta pieza en forma de “Y” está colocada sobre la base móvil de forma que el acercamiento se realiza con un ángulo de 6° respecto de la perpendicular de la superficie de la muestra coincidiendo con el ángulo que forma la micropalanca con el porta-micropalancas.

-Desplazamiento longitudinal: una pieza de acero inoxidable magnético con forma de triángulo, con sus tres vértices truncados, posicionada directamente en la parte sólida de la pieza con forma de “Y” que realiza el acercamiento/alejamiento, es la encargada de desplazar la fibra óptica longitudinalmente respecto de la micropalanca (en negro en la [figura 2.11](#)). De nuevo, se utiliza el mismo mecanismo de movimiento inercial por piezoeléctricos de cizalla que en el acercamiento/alejamiento. En este caso los tres bloques de piezoeléctricos se adhieren directamente sobre la parte sólida de la pieza con forma de “Y” formando un triángulo. En el centro de esta pieza y también fabricado en acero magnético se eleva un bloque rectangular. El centro de este bloque rectangular dispone de un hueco por donde es conducida la fibra óptica y a los lados de este se fijan con pegamento aislante dos bloques de piezoeléctricos de cizalla, sobre los que descansará la pieza encargada de realizar la siguiente fase del movimiento de la fibra óptica. Por la parte inferior de esta pieza se disponen dos imanes circulares de 5mm de diámetro y 200mT de campo remanente que estabilizan esta etapa del movimiento con la descrita anteriormente.

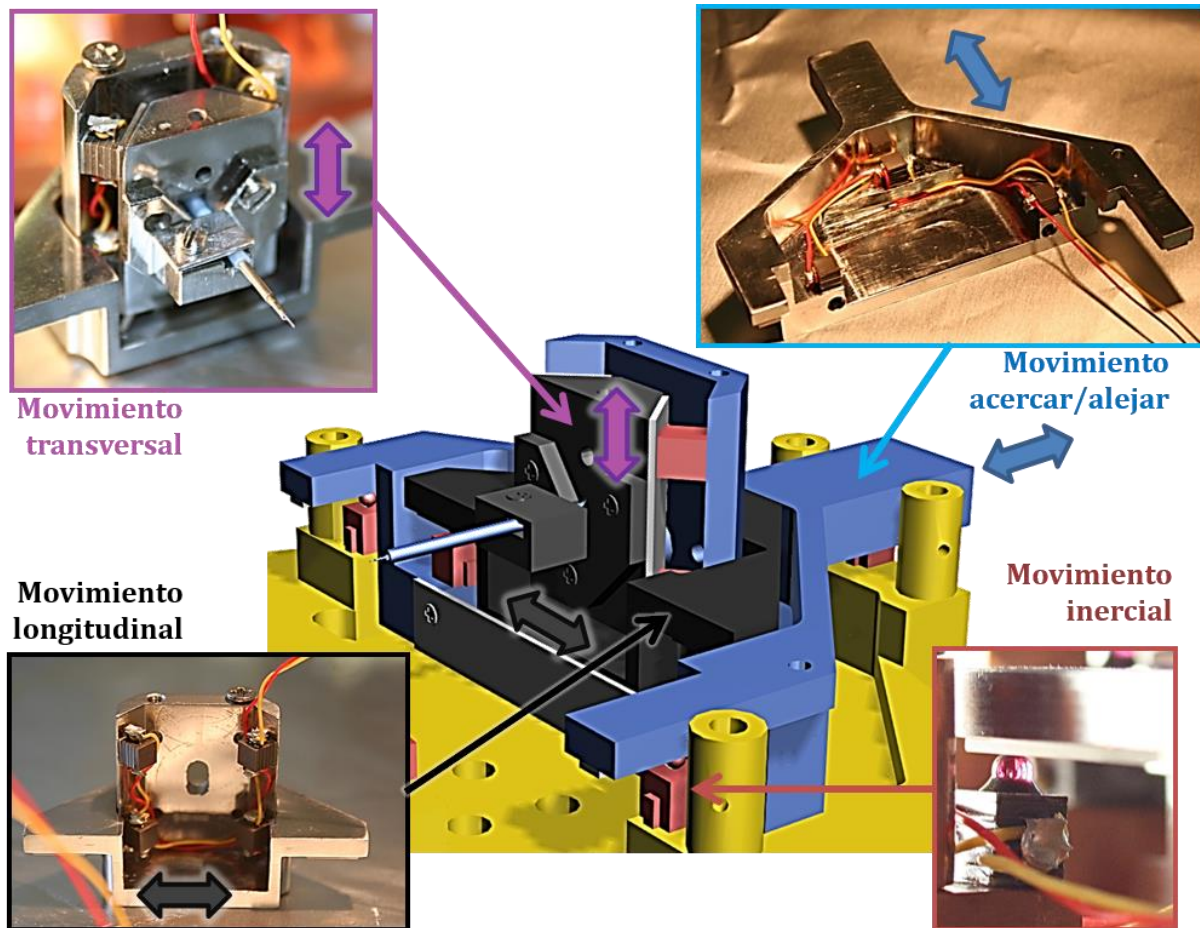


Figura 2.11 Etapa de la fibra óptica. Imagen 3D y fotografías de la etapa de la fibra óptica. En estas se muestra tanto el conjunto completo de la etapa sobre la base móvil con sus correspondientes desplazamientos y haciendo hincapié en cada una de las partes móviles. Estas partes móviles están descritas con detalle en el texto principal.

-Desplazamiento transversal: una pieza rectangular de acero magnético será la encargada de realiza la última fase del movimiento de la fibra óptica. En la parte posterior de esta pieza se sitúan dos láminas de zafiro de baja rugosidad apoyadas directamente sobre los bloques de piezoeléctricos de cizalla de la pieza descrita arriba, de modo que con un movimiento inercial toda la pieza rectangular se desplaza arriba y abajo respecto al plano de la base móvil. El acople de esta pieza rectangular se debe a que esta tiene en su parte posterior dos imanes circulares de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ de diámetro 5mm que interaccionan magnéticamente con el bloque que realiza el desplazamiento longitudinal. Es especialmente primordial la correcta elección de estos dos imanes ya que un acoplamiento excesivo provoca inestabilidades y saltos en el movimiento de la pieza y un acoplamiento ligero no permite que entre las dos piezas se ejerza la fricción necesaria que permita el movimiento inercial. Por este motivo se han empleado

imanes con campo remanente de $\sim 230\text{mT}$ y $\sim 80\text{mT}$. En el centro de la pieza rectangular se ha realizado un taladro pasante por el que será introducida la fibra óptica mientras que en la cara anterior y justo por debajo del taladro se atornilla una pestaña de acero inoxidable que hace la función de saliente donde apoya la fibra óptica, la cual está sujeta a toda la pieza gracias a una pestaña superior que la atenaza.

Con la acción independiente de estas tres fases de movimiento, es posible desplazar la fibra óptica en las tres dimensiones distancias de varios milímetros con precisión de unos pocos nanómetros, consiguiendo un posicionamiento muy preciso de la fibra óptica sobre la micropalanca. Pero aún se deben de cumplir dos requisitos más con respecto a la fibra óptica. Dado que esta es conducida desde el exterior del sistema de UHV por una brida de tamaño *miniconflat* en la parte superior del criostato, y aunque el polímero que la recubre (poliamida) tiene un coeficiente de conducción térmico muy bajo, es imprescindible termalizar la fibra óptica a temperaturas criogénicas previamente. Esta termalización se realiza en la parte superior del baño de helio líquido. Posteriormente la fibra es conducida a través del tanque de helio líquido por uno de los tres tubos de aluminio que lo atraviesan para después salir por la parte inferior del tanque. Desde aquí es conducida hasta la tercera etapa del cableado, (ver [sección 2.3.1](#)) donde aprovechando uno de los taladros en la alúmina es sujeta de modo que se minimicen las vibraciones mecánicas en la unidad del ncAFM. Finalmente la fibra óptica es conducida a la etapa de la fibra óptica donde queda: fijada al pasar a través de las piezas encargadas de la fase del movimiento longitudinal y transversal, y sujeta por dos pestañas de acero inoxidable. Para evitar movimientos de la fibra óptica dentro del espacio que dejan las pestañas y para reducir la tensión ejercida por estas, durante toda esta parte la fibra óptica es conducida a través de dos tubos de acero inoxidable de diferente diámetro y a los que queda adherida con pegamento no conductor. La fibra óptica utilizada es una fibra mono-modo con un diámetro de $145\mu\text{m}$ y un núcleo de $5\mu\text{m}$ de diámetro del tipo pajarita. Estas fibras ópticas mantienen la polarización de la señal transportada gracias a dos varillas interiores con forma de pajarita que reducen la tensión en el núcleo por lo que son ideales para conducir señales a grandes distancias en entornos donde la fibra óptica puede sufrir tensiones debidas a dobleces en esta.

En la configuración utilizada en el detector de la dinámica de la micropalanca por interferometría, la señal reflejada por la intercara formada por el final de la fibra óptica interfiere con la señal reflejada en la micropalanca. Se puede maximizar la señal reflejada en

la micropalanca gracias a un preciso posicionamiento del haz laser sobre la parte posterior de la micropalanca, pero también es deseable maximizar la intensidad de la señal transmitida por la intercara. Para una intercara formada por el vacío (índice de refracción 1) y la fibra óptica (índice de refracción aproximado de 1,5) se obtiene un máximo de transmitancia (normalizada) cuando el ángulo de incidencia es cercano a 0°, como se deduce de aplicar las ecuaciones de Fresnel tanto para una polarización paralela o perpendicular¹². Así pues la transmitancia o transmisividad T se expresa como:

$$T = \left[\frac{(n_t \cdot \cos(\theta_t))}{(n_i \cdot \cos(\theta_i))} \right]^2 \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde $n_{i,t}$ son el índice de refracción del medio del haz incidente y transmitido respectivamente, $\theta_{i,t}$ el ángulo del haz incidente y transmitido y t es el coeficiente de transmisión obtenido de las ecuaciones de Fresnel. Por esta razón el final libre de la fibra óptica que forma la intercara ha sido cortado con un cortador comercial de alta precisión que nos asegura el corte limpio del extremo de la fibra óptica.

Por medio de un acceso óptico a través de los escudos anti-radiación, es posible monitorizar tanto el movimiento de la fibra óptica como el de la etapa de la muestra a fin de facilitar el acercamiento. Esto, además, nos permite realizar el posicionamiento de la fibra óptica respecto de la micropalanca cuando la estructura móvil esta desacoplada de la estructura fija y la unidad del ncAFM se encuentra en condiciones de llevar a cabo las medidas experimentales. En la [figura 2.12](#) se muestra por medio de tres fotografías, obtenidas a través del acceso óptico en los escudos antirradiación primero el acercamiento de la fibra óptica hacia la micropalanca y posteriormente el acercamiento de la muestra hacia esta hasta una distancia cercana a la detección de fuerzas de largo alcance en la punta de la micropalanca. El ajuste fino de la posición de la fibra óptica se realiza observando los patrones de interferencia mostrados en la [sección 1.8.1](#).

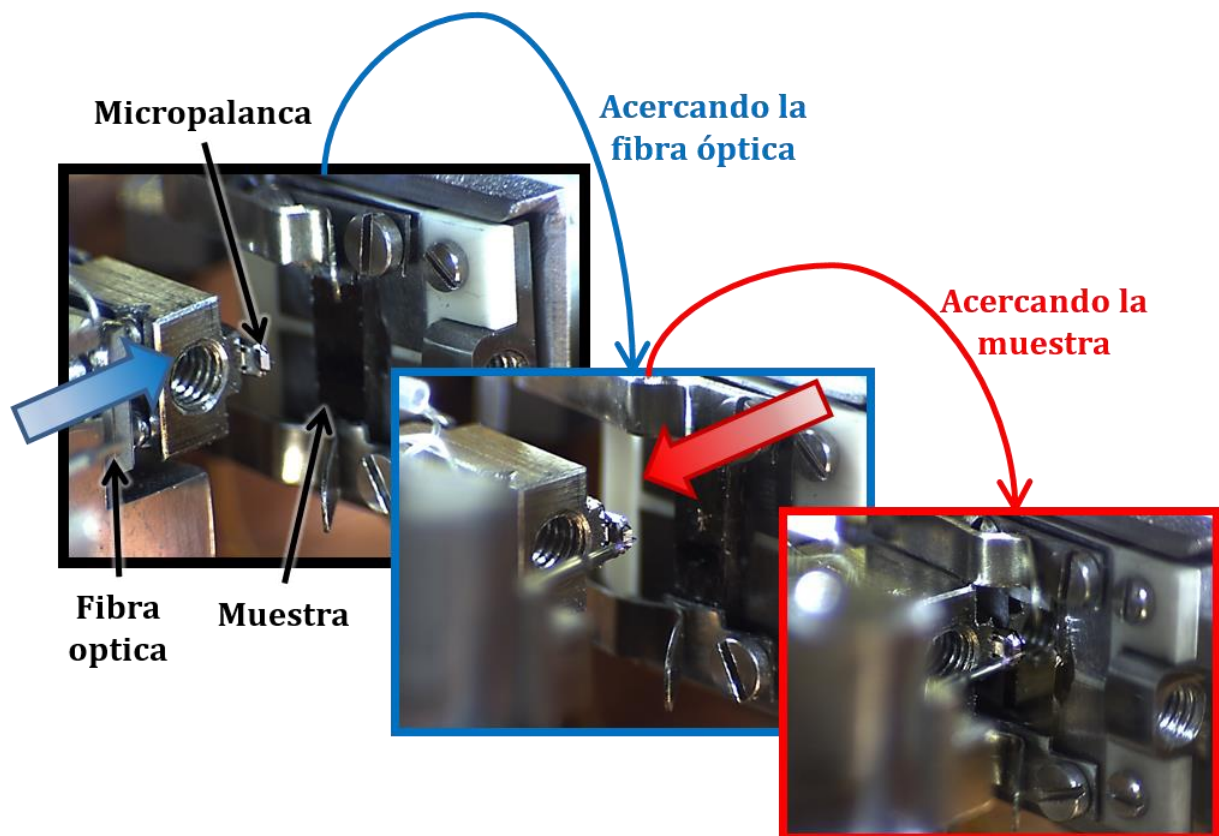


Figura 2.12 Desplazamiento de la fibra óptica y de la etapa de la muestra. Tres fotografías obtenidas a través del acceso óptico en los escudos anti-radiación donde primero en negro se indican las partes relevantes, en azul se indica el acercamiento de la fibra óptica hacia la micropalanca y en rojo el acercamiento de la etapa de la muestra hacia la micropalanca. Las fotografías han sido adquiridas mediante una cámara CCD enfocada en uno de los accesos ópticos en los escudos anti-radiación.

2.3.4 Configuraciones del LT-ncAFM.

En lo referente a la posición de la estructura móvil respecto de la estructura fija, la unidad del ncAFM tiene dos posibles configuraciones: acoplado y desacoplado. Las medidas experimentales de FM-AFM se ejecutan cuando la unidad del ncAFM está en configuración desacoplada. En esta configuración se realizan, además, el posicionamiento de la fibra óptica respecto de la micropalanca y se desplaza la muestra hacia ella utilizando los motores inerciales respectivos. En la configuración de acoplado se realizan las operaciones de intercambio de puntas y muestras y además se produce la termalización de la estructura móvil a temperaturas criogénicas. A continuación se detalla el procedimiento que permite pasar de una configuración a otra, concretamente de desacoplado a acoplado. La [figura 2.13a](#)

muestra la disposición del manipulador traslacional y rotacional empleado en el cambio de configuración de la unidad del ncAFM.

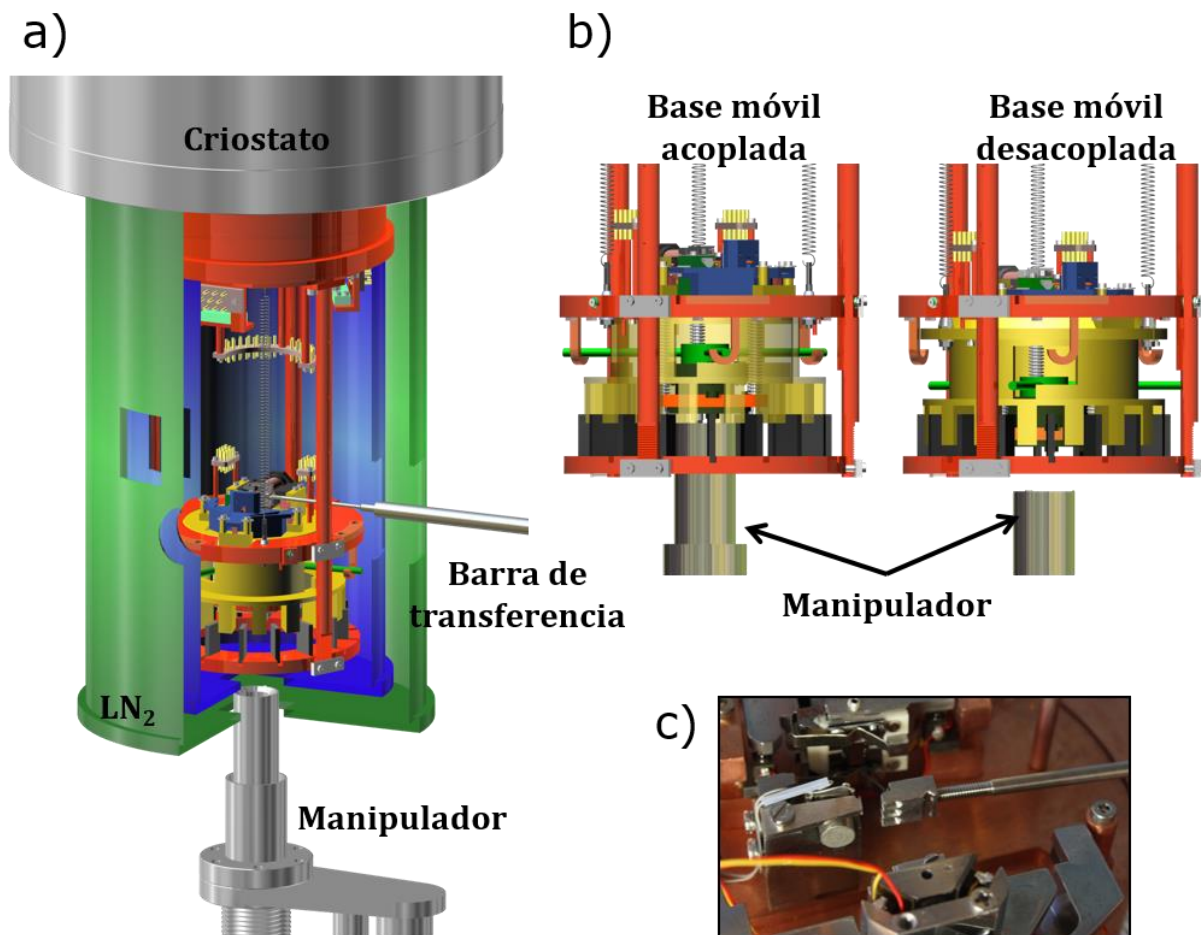


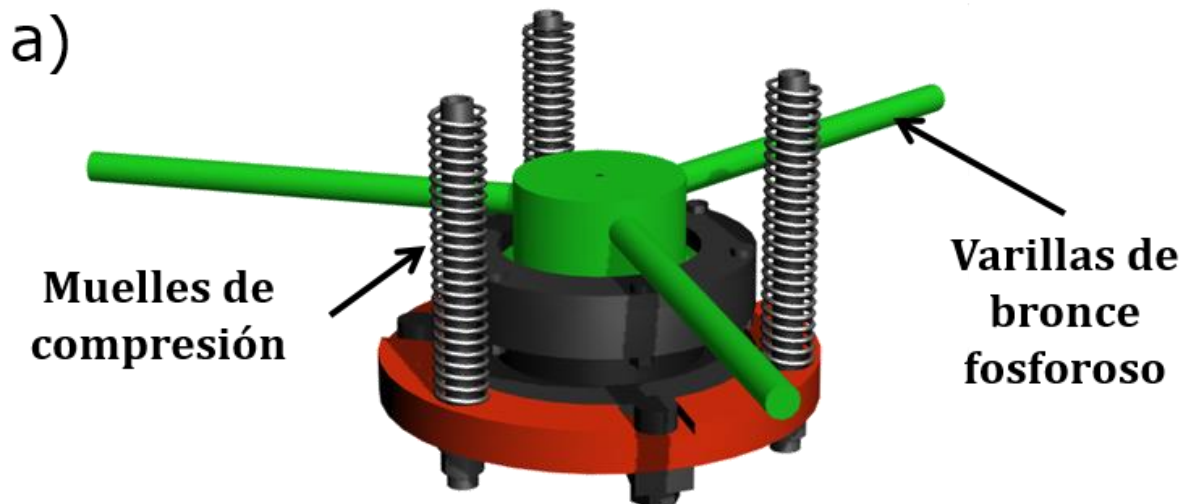
Figura 2.13 Configuraciones del LT-ncAFM. –a) Representación 3D de la disposición del manipulador utilizado en el mecanismo de acoplamiento/desacoplamiento de la estructura móvil. –b) Vista lateral donde se observa el manipulador y la posición de la estructura móvil respecto de la estructura fija. –c) Fotografía representativa de un cambio de micropalanca utilizando la barra de transferencia cuando la estructura móvil se encuentra acoplada. Nótese que la fibra óptica no aparece en la fotografía.

Cuando la estructura móvil está desacoplada de la estructura fija, esta pende de tres muelles directamente atornillados a la parte superior de la estructura fija y a la base de la estructura móvil (ver [figura 2.13b](#)). La estructura móvil esta así amortiguada por estos tres muelles y por el sistema de frenado por corrientes de Foucault que se encuentra en la parte inferior de la estructura fija (ver [sección 2.3.2](#)). Para cambiar a la configuración se utiliza un manipulador traslacional y rotacional desde la parte inferior del sistema de UHV centrado con respecto del

eje vertical de la unidad del ncAFM y del criostato. Una apertura móvil en el escudo anti-radiación permite el paso del manipulador hacia la parte inferior de la estructura móvil (ver [figura 2.13a](#)). Como se explicó en la [sección 2.3.1](#) el interior y la parte inferior de la estructura móvil están huecos. El motivo es que en el hueco interior se aloja el mecanismo que nos permite acoplar o desacoplar el sistema, un mecanismo que se desarrolló en base a los diseños previos del Dr. Miguel Moreno-Ugeda para un STM de baja temperatura² y que se muestra en la [figura 2.14](#).

En la superficie inferior de la estructura móvil se sitúan, atornillados y en posición vertical, tres muelles de compresión guiados por tres varillas de acero inoxidable situadas a 120° que unen en su otro extremo a un disco de cobre al que hay acoplada una pieza de acero inoxidable de simetría cilíndrica y forma cónica en su parte inferior, que facilita el empuje vertical realizado por el manipulador traslacional. Acoplada al centro de esta pieza se encuentra un cilindro de bronce fosforoso (tipo C-311 90/10) con tres barras dispuestas a 120° en posición horizontal. La pieza de bronce fosforoso puede rotar libremente respecto de la pieza de acero inoxidable. El manipulador traslacional empuja verticalmente el conjunto de la pieza de acero inoxidable y toda la estructura móvil se eleva hasta hacer tope con la base intermedia de la estructura fija. En esta posición el manipulador traslacional continua empujando verticalmente de modo que el conjunto de la pieza de acero inoxidable se eleva hasta que las tres varillas en el cilindro de bronce fosforoso alcanzan la altura de las “J” en la base intermedia de la estructura fija. Entonces el manipulador rotacional hace girar todo el cilindro de bronce fosforoso hasta que las varillas encajan en las “J”. En esta posición los tres muelles de compresión empujan fuertemente la base móvil hacia la base intermedia de la estructura fija de modo que ambas estructuras se encuentran mecánicamente acopladas y se puede retirar el manipulador traslacional.

Los intercambios de puntas y muestras en la unidad del LT-ncAFM se realizan en la configuración de acoplamiento mediante la barra de transferencia, como se observa en la fotografía de la [figura 2.13c](#), la cual termina en su extremo en un tornillo de métrica 2,5mm. Gracias a que la barra de transferencia tiene libertad de rotación, esta puede ser atornillada a las roscas realizadas tanto a los porta-muestras como a los porta-micropalancas.



b) Vista perspectiva



c) Vista inferior

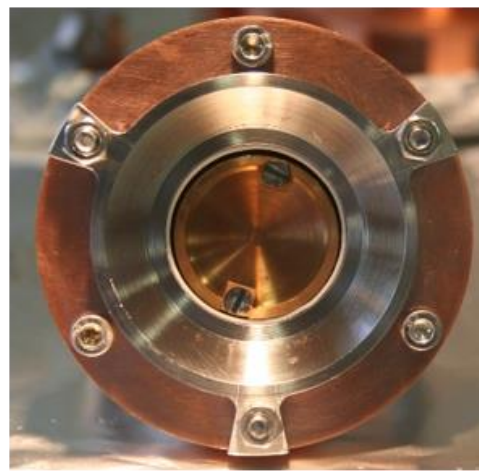


Figura 2.14 Mecanismo de acoplamiento. –a) Representación 3D del mecanismo que permite acoplar/desacoplar la estructura móvil donde se indican las tres varillas de bronce fosforoso y los muelles de compresión. –b) Fotografía con vista en perspectiva del mecanismo. –c) Fotografía de la vista inferior del mecanismo donde se puede observar la pieza de acero inoxidable cónica donde apoya el manipulador traslacional. Ni en b) ni en c) se muestran las varillas de bronce fosforoso.

2.4 Prueba de rendimiento. Resolución atómica en Ge(111)-c(2x8).

Aunque el diseño del sistema de UHV y de la unidad del ncAFM se ha realizado meticulosamente teniendo en cuenta todos los factores relevantes en un experimento típico

de microscopía de proximidad como pueden ser bajo nivel de vibraciones mecánicas o ausencia de inducción en las señales eléctricas en la unidad del ncAFM, es necesario realizar algunas pruebas a fin de comprobar el correcto funcionamiento del sistema. También se requiere de la comprobación de la termalización de la unidad del ncAFM a temperaturas criogénicas. Con la finalidad de probar la resolución del microscopio se han realizado medidas utilizando como parámetro de control de la distancia punta muestra tanto el Δf como la corriente túnel de una punta metálica tanto en reposo como oscilando. Estas medidas se han efectuado íntegramente en el sistema de UHV a temperaturas criogénicas y a temperatura ambiente mostrando la amplia versatilidad del sistema.

Para ello se ha procedido a preparar y realizar medidas experimentales sobre una superficie de Ge(111)-c(2x8). La [figura 2.15](#) muestra un modelo de esferas de las posiciones atómicas de las últimas capas en la superficie de Ge(111)-c(2x8). En este modelo ampliamente aceptado, los átomos de la primera capa muestran una distribución hexagonal con simetría 3^{13-15} con cerca de $\frac{3}{4}$ partes de los enlaces colgantes de la superficie ideal saturados por adátomos mientras que los restantes están en los restátomos. En el modelo sencillo de adátomos y restátomos, ocurre una transferencia de carga que implica la aparición de estados de superficie cercanos al nivel de Fermi ocupados y vacíos, principalmente localizados sobre los restátomos y los adátomos respectivamente¹⁶.

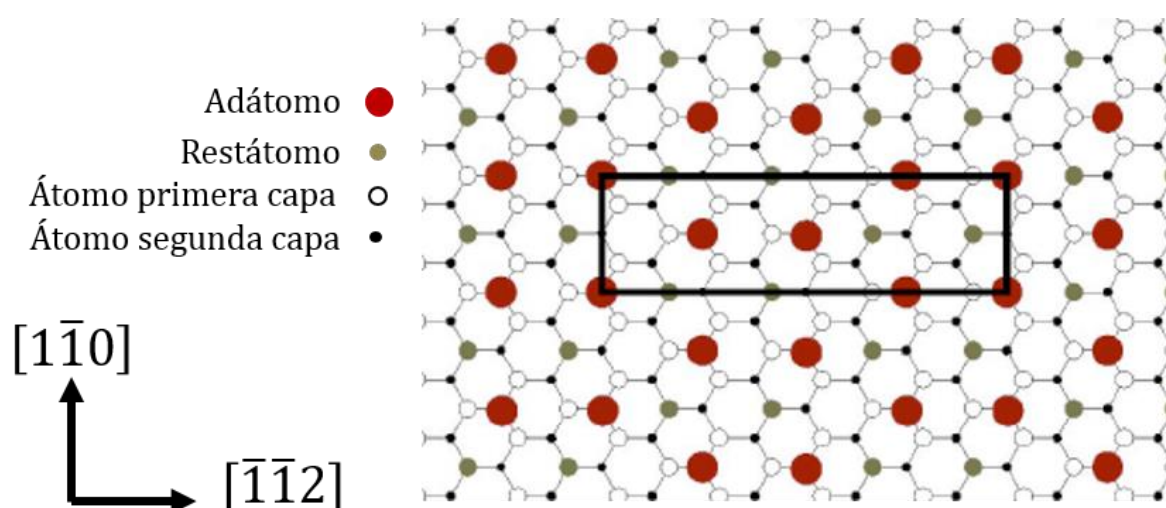


Figura 2.15 Modelo de la superficie de Ge(111)-c(2x8). Vista superior del modelo atómico para la reconstrucción Ge(111)-c(2x8) donde se muestran las posiciones de los adátomos y los restátomos. Figura adaptada de la tesis del Dr. Iván Brihuega²⁵.

En la superficie reconstruida de Ge(111)-c(2x8), la estructura ordenada mostradas por los adátomos y los restátomos resulta idéntica, como se puede observar en el modelo de la [figura 2.15](#). En imágenes de STM sobre la superficie de Ge(111)-c(2x8) con resolución atómica adquiridas simultáneamente a doble polaridad (se alterna la polaridad del voltaje aplicado entre punta y muestra) se obtiene una imagen de los estados ocupados y otra de los estados vacíos siendo posible clarificar la posición de ambos, los adátomos y los restátomos¹³. En particular en la imagen de estados ocupados adquirida con un voltaje de muestra negativo, la transferencia parcial de carga de los adátomos hacia los restátomos en la superficie proporciona imágenes de STM donde los restátomos resaltan sobre los adátomos¹⁷.

La superficie de Ge(111)-c(2x8), ampliamente estudiada en los años 1980 y 1990, es un ejemplo de superficie bien caracterizada, ideal para poner a prueba tanto el sistema de UHV, en el cual se llevará a cabo la preparación de la muestra, como la fiabilidad de la unidad del ncAFM. Además de haber sido previamente caracterizada a escala atómica mediante experimentos previos de STM, la superficie de Ge(111)-c(2x8) ha sido también estudiada mediante ncAFM¹⁸. Mientras que las imágenes obtenidas mediante STM muestran resolución atómica debido a la fuerte dependencia espacial de la densidad local de estados electrónicos que presentan tanto adátomos como restátomos, el contraste atómico observado en medidas de ncAFM cuando se usan puntas de silicio es debido al enlace químico formado por el átomo situado en el ápice de la punta y los átomos de la superficie a distancias pequeñas.

La superficie de Ge(111)-c(2x8) se ha preparado en condiciones de UHV a partir de una oblea de 2" de diámetro de tipo-n con una resistividad $\leq 0,4\Omega\cdot\text{cm}$. Para obtener una superficie limpia y bien reconstruida se realizaron sucesivos ciclos de bombardeo con iones de Ar⁺ de una duración de 10min en una atmosfera de argón de $3,5\cdot 10^{-6}$ Torr, una energía del haz incidente de 600eV y una corriente de muestra de 6 μ A. Los ciclos de calentamiento se realizaron a una temperatura de $\sim 600^{\circ}\text{C}$ mediante calentamiento resistivo (ver [sección 2.2.1](#)). Tras el último ciclo, se disminuye la temperatura de la muestra lentamente hasta temperatura ambiente (RT) de modo que se obtiene una superficie bien reconstruida. Todas las imágenes han sido adquiridas y procesadas con el software de libre acceso WSxM¹⁹.

2.4.1 Microscopía de efecto túnel a temperatura ambiente.

La versatilidad con la que se ha dotado a la unidad del ncAFM durante su diseño nos permite la posibilidad de realizar muy diversas medidas experimentales, probadas durante la puesta a punto. En esta sección se mostrarán las primeras medidas experimentales realizadas por el microscopio desarrollado durante el transcurso de la presente tesis. Estas primeras medidas han sido realizadas a temperatura ambiente y usando la corriente túnel entre punta y muestra como parámetro de control durante la exploración de la superficie.

Durante las medidas de STM y como prueba de versatilidad, se han utilizado dos tipos de puntas muy diferentes a escala macroscópica. Como ya se describió en la sección 1.8, un experimento de STM requiere de una muestra y una punta con alta conductividad eléctrica. En los dos casos que se muestran en esta sección se han utilizado puntas de platino-iridio. La primera punta de platino utilizada y cuyos resultados se muestran en la [figura 2.16](#), consiste en un hilo de una aleación de platino-iridio de diámetro 0,25mm cortado mecánicamente y acoplado a un porta-micropalancas con las modificaciones oportunas para la ocasión. La segunda de las puntas utilizadas consiste en una micropalanca con punta de silicio recubierta con una doble capa de cromo y 20nm de platino-iridio. Estas últimas son distribuidas comercialmente por la compañía *NanosensorsTM* (PPP-NCLPt). El tamaño de las micropalancas empleadas está restringido por el tamaño del detector, en nuestro caso el diámetro de la fibra óptica, y por la condición de salto al contacto (ver [ecuación 1.14](#)) altamente relacionado con la constante de fuerzas de la micropalanca.

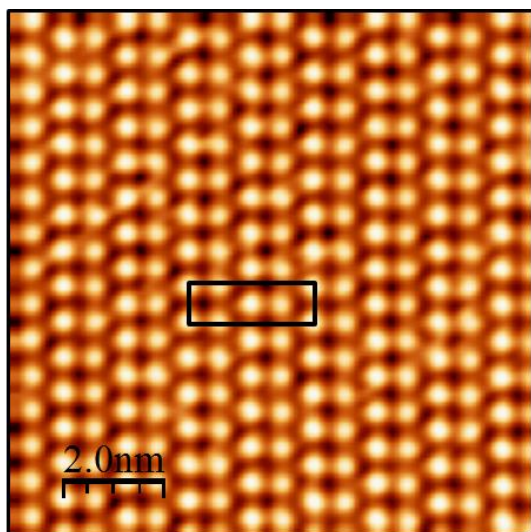


Figura 2.16 Resolución atómica en Ge(111)-c(2x8) en modo STM. Imagen de topografía con resolución atómica de STM utilizando una punta rígida de platino cortado mecánicamente. La imagen fue adquirida a temperatura ambiente.

*Tamaño de la imagen: 10x10nm².
Parámetros túnel: $I_t=1,0\text{nA}$; $V=1,4\text{V}$.*

La [figura 2.16](#) muestra la superficie de Ge(111)-c(2x8) con resolución atómica utilizando una punta rígida de platino medida a temperatura ambiente en condiciones de UHV. En esta imagen la superficie aparece perfectamente reconstruida en zonas amplias sin defectos ni impurezas, probando el buen funcionamiento y limpieza de los útiles de la cámara de preparación. Comparando con el modelo de la [figura 2.15](#) identificamos cada una de las protuberancias de la [figura 2.16](#) con las posiciones de los adátomos en la superficie.

Cuando se utiliza la punta de silicio recubierta de platino se obtienen imágenes similares de la topografía de la muestra cómo se puede ver en la [figura 2.17](#). Pero, ya que típicamente la constante de fuerzas de este tipo de micropalanca tiene valores comprendidos entre 20N/m y 40N/m, si la interacción atractiva de van der Waals o electrostática son suficientemente mayores grandes, es posible que al disminuir la distancia entre punta y muestra no se cumpla la condición descrita por la [ecuación 1.14](#) y se produzca el fenómeno conocido como salto al contacto, en el cual, la micropalanca semirrígida cede ante la interacción atractiva²⁰. Durante un salto al contacto la punta se puede contaminar o degradar pues el área de contacto suele ser mayor que unos pocos nanómetros. La [figura 2.17](#) muestra dos imágenes de topografía con resolución atómica obtenidas con este tipo de punta en una misma región de la muestra utilizando la corriente túnel como parámetro de control y sin oscilación en la micropalanca. La imagen de la [figura 2.17a](#) adquirida con un voltaje de bias de +1,3V muestra los estados vacíos de la superficie de Ge(111)-c(2x8) que corresponden con las posiciones de los adátomos.

La [figura 2.17b](#) obtenida con un voltaje de bias -1,0V muestra la topografía de los estados ocupados de la superficie reconstruida asociados con los restátomos¹³. Nótese que las imágenes no han sido adquiridas simultáneamente pero si en una misma región de la muestra en un lapso de tiempo de apenas unos minutos. La falta de coincidencia exacta entre las posiciones de las dos imágenes se debe a desplazamientos entre punta y muestra por deriva térmica ya que ambas imágenes han sido obtenidas a temperatura ambiente.

Con estas medidas experimentales queda probada la posibilidad de utilizar la unidad del ncAFM para caracterizar muestras a escala atómica como haría un STM que opere a temperatura ambiente.

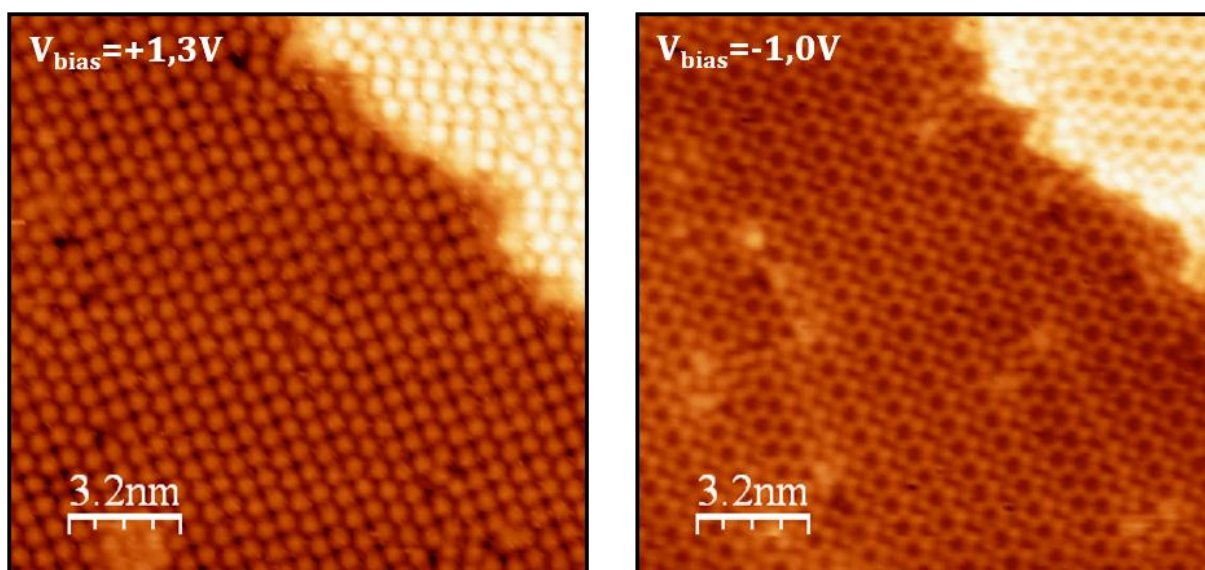


Figura 2.17 **Resolución atómica en Ge(111)-c(2x8) utilizando micropalancas metalizadas a ambas polaridades.** –a) Imagen de topografía que muestra los estados vacíos de la superficie asociados a los adátomos. –b) Imagen de topografía que muestra los estados ocupados de la superficie asociado a los restátomos. Parámetros de las dos imágenes: Tamaño 16,1nm x 15,6nm; $I_t=1,0\text{nA}$.

2.4.2 Microscopía de fuerzas en modo no contacto a temperatura ambiente y baja temperatura.

La prueba principal realizada para evaluar el diseño y ensamblado de la unidad del ncAFM ha sido la obtención de imágenes de topografía con resolución atómica de la superficie de Ge(111)-c(2x8) tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura ($\sim 5\text{K}$) en modo FM-AFM.

En las pruebas de rendimiento en modo FM-AFM efectuadas a diferentes temperaturas, se ha empleado el mismo tipo de micropalanca con puntas de silicio orientadas en la dirección [001] suministradas comercialmente por *NanosensorsTM* (PPP-NCLR) que garantizan un radio de curvatura en el ápice menor que 10nm. Estas puntas de silicio deben de ser tratadas en condiciones de UHV para eliminar la capa de óxido nativo que hay en la superficie de la punta. El procedimiento general utilizado en la limpieza de superficies de silicio consiste en calentar las muestras a temperaturas que pueden alcanzar hasta los 1200°C . En nuestro caso, dado que se han utilizado porta-micropalancas de acero magnético con una baja temperatura de Curie, utilizar este procedimiento inutilizaría los porta-micropalancas. La estrategia a seguir

en estos casos consiste en bombardear la superficie de las puntas con iones de Ar^+ en incidencia normal, con una energía cinética de 600-1000eV, ajustando los parámetros en el cañón de argón de modo que se obtiene una punta reactiva con un bajo radio de curvatura en el ápice²¹.

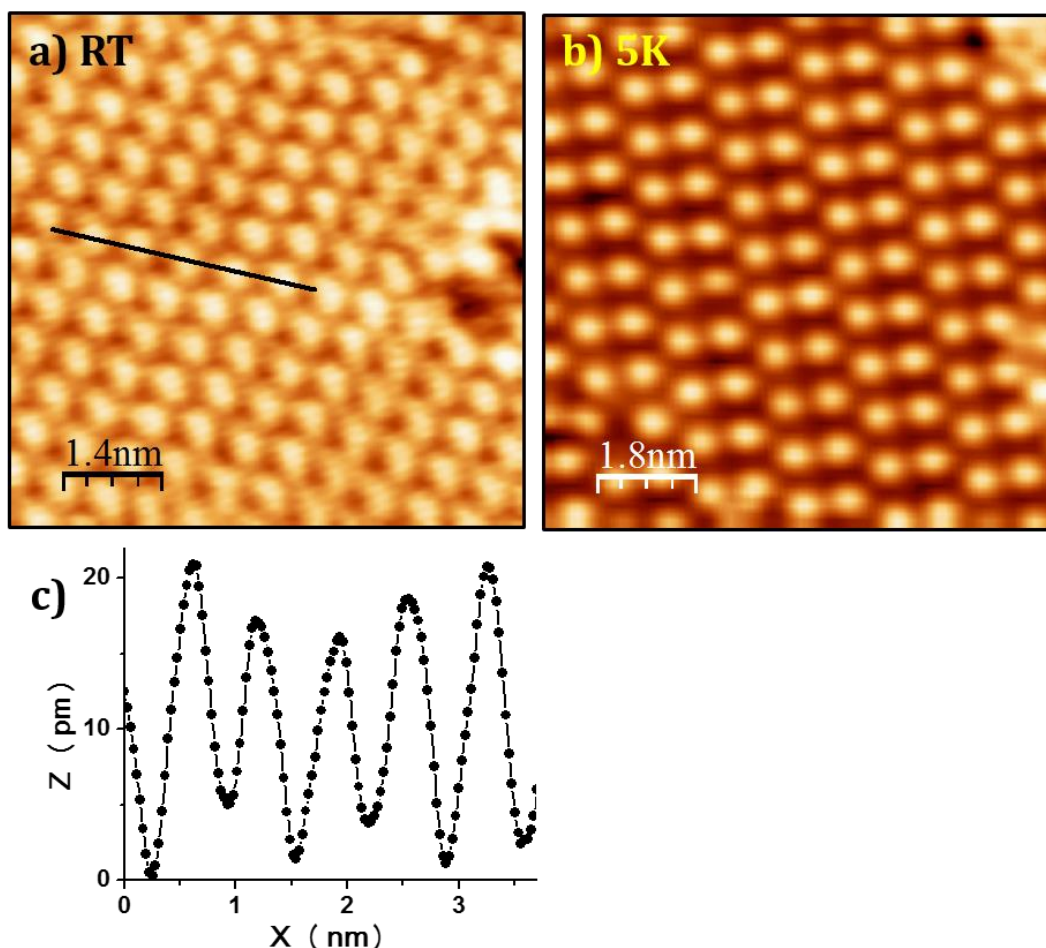


Figura 2.18 Resolución atómica en Ge(111)-c(2x8) en modo FM-AFM a diferentes temperaturas utilizando puntas de silicio. –a) Imagen de topografía con resolución atómica obtenida a temperatura ambiente (tamaño de imagen 7x7nm²; Amplitud de oscilación=17nm; $\Delta f=-8,5\text{Hz}$). –b) Imagen de topografía con resolución atómica obtenida a 5K (tamaño de imagen 8,8x8,8nm²; Amplitud de oscilación=19nm; $\Delta f=-25,5\text{Hz}$). –c) Perfil topográfico a lo largo de la línea negra en 2.18a.

La [figura 2.18a](#) muestra una imagen con resolución atómica de la superficie de Ge(111)-c(2x8) obtenida a temperatura ambiente con una punta de silicio oscilando con una frecuencia de resonancia libre de 170KHz y una amplitud de oscilación de 17nm. Nótese que la deriva térmica producida al medir a temperatura ambiente modifica ligeramente las

posiciones atómicas en la imagen de topografía. Esta deriva térmica es más notoria que en las medidas de STM ya que el menor ancho de banda del demodulador de frecuencia limita la velocidad del barrido durante la exploración de la superficie.

La imagen de la [figura 2.18b](#) muestra una imagen de topografía de la superficie de Ge(111)-c(2x8) con resolución atómica obtenida en modo FM-AFM a una temperatura de 5K. En este caso la frecuencia de resonancia libre de la micropalanca es de 170KHz y la amplitud de oscilación 19nm. La [figura 2.18c](#) muestra el perfil topográfico a lo largo de la línea de color negro en la [figura 2.18a](#).

Con estas dos imágenes de resolución atómica obtenidas a distintas temperaturas, queda comprobada la suficiencia en la resolución vertical y lateral de la unidad del ncAFM construida.

Como hemos visto en la [sección 2.4.1](#) es posible utilizar micropalancas y puntas metalizadas para realizar medidas en modo STM cuando la micropalanca no oscila. Sin embargo es también posible realizar medidas simultáneas de STM y FM-AFM cuando la micropalanca oscila con una amplitud constante como se verá en la siguiente sección.

2.4.3 Medidas simultaneas de STM y ncAFM a baja temperatura.

Cuando se utilizan puntas metalizadas montadas sobre micropalancas metálicas, es posible registrar simultáneamente el Δf y la corriente túnel promedio detectados por la punta^{22, 23}. Aunque tanto mediante corriente túnel como mediante Δf es posible obtener resolución atómica sobre una superficie, los observables medidos resultan muy diferentes según sea el caso. La corriente túnel detectada por la punta al aplicar una diferencia de voltaje entre punta y muestra está relacionada con la densidad local de estados electrónicos de la superficie y de la punta. En cambio el Δf detectado en un experimento de FM-AFM se relaciona con la sensibilidad de la punta con la distribución espacial de los gradientes de fuerza en la dirección perpendicular al plano de la superficie. Más concretamente en medidas de FM-AFM en una superficie semiconductora, cuando se utilizan puntas de silicio, el Δf que origina el contraste atómico está relacionado con la saturación de los enlaces colgantes entre la punta y la muestra²⁴. Para una correcta caracterización de la morfología y las propiedades superficiales de un material a escala atómica son deseables, pues, medidas de STM y FM-AFM.

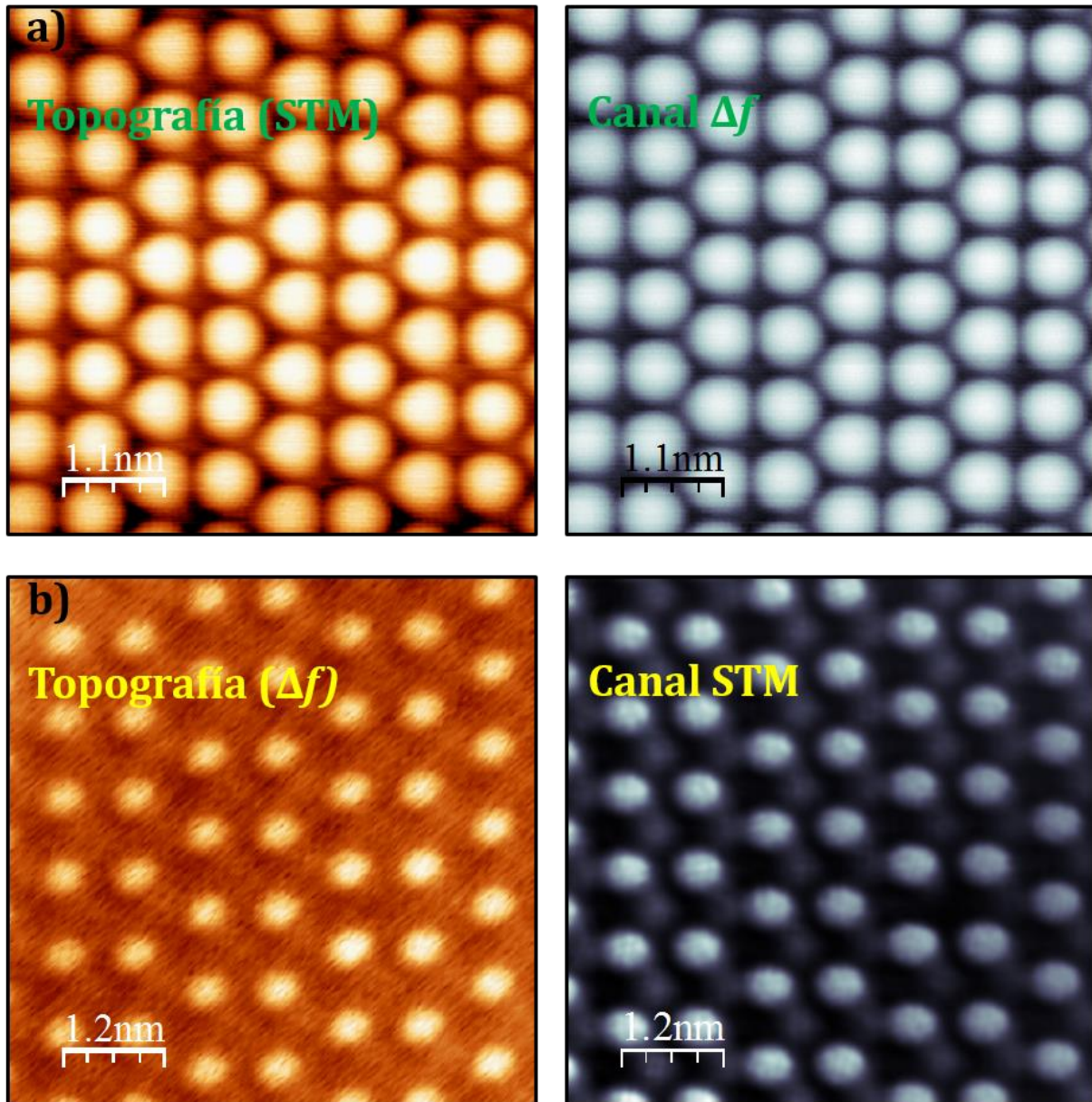


Figura 2.19 Resolución atómica en Ge(111)-c(2x8) adquirida simultáneamente en STM y en Δf a 5K utilizando puntas metalizadas. -a) Imagen de topografía manteniendo la corriente túnel constante. A la derecha imagen de Δf adquirida simultáneamente (tamaño de imagen 5,5x5,5nm²; Amplitud de oscilación=42nm; I_t =30pA; V =1,2V). -b) Imagen de topografía manteniendo Δf constante. A la derecha imagen de STM adquirida simultáneamente (tamaño de imagen 6,2x6,2nm²; Amplitud de oscilación=12,8nm; Δf =-240Hz; V =-0,4V).

Utilizando puntas metálicas montadas sobre micropalancas metálicas como las utilizadas en la [sección 2.4.1](#), se puede aprovechar la conductividad de la punta para realizar medidas simultáneas con resolución atómica de la corriente túnel y el Δf cuando la punta es excitada

con una amplitud de oscilación constante. El proceso consiste en controlar la imagen de topografía mediante la corriente túnel promedio o el Δf mientras que, simultáneamente, se registra el canal de Δf o de la corriente túnel promedio respectivamente.

En la [figura 2.19](#) se muestran imágenes simultáneas con resolución atómica de STM y de FM-AFM sobre una muestra de Ge(111)-c(2x8). La imagen de topografía en la [figura 2.19a](#) se ha obtenido con la realimentación topográfica en modo corriente túnel constante mientras que la imagen de topografía en 2.19b se ha obtenido manteniendo constante el Δf . A la derecha de cada imagen de topografía se muestra la imagen simultánea correspondiente. Las imágenes mostradas en la [figura 2.19a](#) y [2.19b](#) se han obtenido con puntas metálicas en sesiones de medida diferentes.

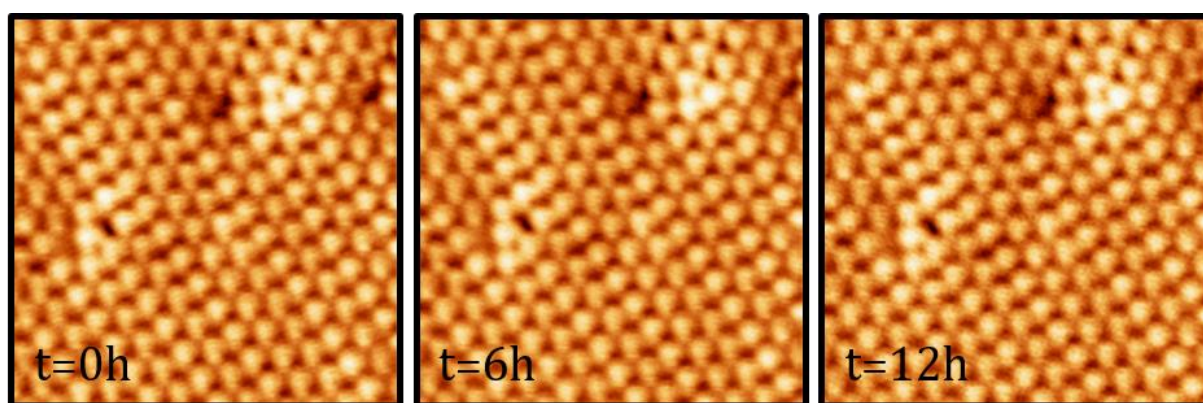


Figura 2.20 Deriva térmica del LT-ncAFM a 5K. Imágenes consecutivas adquiridas durante más de 12 horas sobre la misma región de la superficie. El desplazamiento horizontal es de $0,3\text{\AA}/\text{h}$. Las imágenes fueron adquiridas en modo STM con la punta oscilando (tamaño de imagen $10 \times 10 \text{ nm}^2$; $I_t=38\text{pA}$; $V=900\text{mV}$).

Para concluir este apartado se ha comprobado la estabilidad del microscopio y la correcta termalización de todos los componentes a temperaturas criogénicas mediante la adquisición de imágenes de topografía a 5K de una región particular de la superficie de Ge(111)-c(2x8) durante algo más de 12 horas. Tres de estas imágenes obtenidas de forma continua se muestran en la [figura 2.20](#). Durante este tiempo el desplazamiento relativo entre punta y muestra es de apenas $3,5\text{\AA}$, es decir, aproximadamente $0,3\text{\AA}/\text{h}$. Este sistema cuenta además con la ventaja de poder mantener el microscopio termalizado a 5K hasta 48 horas seguidas debido a la gran capacidad del tanque de LHe y a su bajo consumo.

2.5 Bibliografía

1. Custance, O. Estudio de Procesos Dinámicos a Nivel Atómico en los Sistemas Pb/Si(111) y Sn/Si(111) Mediante Microscopía de Efecto Túnel de Temperatura Variable. *Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid* **2002**.
2. Moreno-Ugeda, M. Microscopía y Espectroscopía de Efecto Túnel de Baja Temperatura en Condiciones de UHV: Desarrollo de un Sistema de 4K y Estudio del Impacto de Defectos Puntuales en Grafeno. *Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid* **2011**.
3. Martinez-Galera, A. J. Nucleación, Crecimiento y Nanoestructuración en Grafeno Epitaxial sobre Metales. *Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid* **2012**.
4. Autodesk <http://www.autodesk.es>. *Website*.
5. Hug, H. J.; Stiefel, B.; van Schendel, P. J. A.; Moser, A.; Martin, S.; Guntherodt, H. J. A Low Temperature Ultrahigh Vacuum Scanning Force Microscope. *Rev. Sci. Instrum* **1999**, *70*, 3625-3640.
6. Allers, W.; Schwarz, A.; Schwarz, U. D.; Wiesendanger, R. Scanning Force Microscope with Atomic Resolution in Ultrahigh Vacuum and at Low Temperatures. *Rev. Sci. Instrum* **1998**, *69*, 221-225.
7. Suzuki, K.; Iwatsuki, M.; Kitamura, S.; Mooney, C. B. Development of Low Temperature Ultra-High Vacuum Atomic Force Microscope/Scanning Tunneling Microscope. *Jpn. J. Appl. Phys. 1* **2000**, *39*, 3750-3752.
8. Gaisch, R.; Gimzewski, J. K.; Reihl, B.; Schlittler, R. R.; Tschudy, M.; Schneider, W. D. Low-Temperature Ultra-High-Vacuum Scanning Tunneling Microscope. *Ultramicroscopy* **1992**, *42*, 1621-1626.
9. Meyer, G. A Simple Low-Temperature Ultrahigh-Vacuum Scanning Tunneling Microscope Capable of Atomic Manipulation. *Rev. Sci. Instrum* **1996**, *67*, 2960-2965.
10. Suehira, N.; Tomiyoshi, Y.; Sugawara, Y.; Morita, S. Low-Temperature Noncontact Atomic-Force Microscope with Quick Sample and Cantilever Exchange Mechanism. *Rev. Sci. Instrum* **2001**, *72*, 2971-2976.
11. Albrecht, T. R.; Grutter, P.; Horne, D.; Rugar, D. Frequency-Modulation Detection Using High-Q Cantilevers for Enhanced Force Microscope Sensitivity. *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 668-673.
12. Hecht, E. Optics. *Addison-Wesley* **1999**.

13. Takeuchi, N.; Selloni, A.; Tosatti, E. Do We Know the True Structure of Ge(111)C(2x8). *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 648-651.
14. Becker, R. S.; Swartzentruber, B. S.; Vickers, J. S.; Klitsner, T. Dimer-Adatom-Stacking-Fault (Das) and Non-Das (111) Semiconductor Surfaces - a Comparison of Ge(111)-C (2x8) to Si(111)-(2x2), Si(111)-(5x5), Si(111)-(7x7), and Si(111)-(9x9) with Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 1633-1647.
15. Feidenhansl, R.; Pedersen, J. S.; Bohr, J.; Nielsen, M.; Grey, F.; Johnson, R. L. Surface-Structure and Long-Range Order of the Ge(111)-C(2x8) Reconstruction. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 9715-9720.
16. Meade, R. D.; Vanderbilt, D. Adatoms on Si(111) and Ge(111) Surfaces. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3905-3913.
17. Lee, G.; Mai, H.; Chizhov, I.; Willis, R. F. Voltage-Dependent Scanning Tunneling Microscopy Images of the Ge(111)-c(2x8) Surface. *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films* **1998**, *16*, 1006-1009.
18. Oyabu, N.; Pou, P.; Sugimoto, Y.; Jelinek, P.; Abe, M.; Morita, S.; Perez, R.; Custance, O. Single Atomic Contact Adhesion and Dissipation in Dynamic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 4.
19. Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A. M. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*.
20. Giessibl, F. J. Advances in Atomic Force Microscopy. *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949-983.
21. Sugimoto, Y.; Pou, P.; Abe, M.; Jelinek, P.; Perez, R.; Morita, S.; Custance, O. Chemical Identification of Individual Surface Atoms by Atomic Force Microscopy. *Nature* **2007**, *446*, 64-67.
22. Sugimoto, Y.; Nakajima, Y.; Sawada, D.; Morita, K.; Abe, M.; Morita, S. Simultaneous AFM and STM Measurements on the Si(111)-(7x7) Surface. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 9.
23. Sugimoto, Y.; Yi, I.; Morita, K.; Abe, M.; Morita, S. Simultaneous Force and Current Mapping of the Si(111)-(7x7) Surface by Dynamic Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*.
24. Perez, R.; Stich, I.; Payne, M. C.; Terakura, K. Surface-Tip Interactions in Noncontact Atomic-Force Microscopy on Reactive Surfaces: Si(111). *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 10835-10849.
25. Brihuega, I. Sistemas Metal-Semiconductor Estudiados Mediante Microscopía de Efecto Túnel de Temperatura Variable: Propiedades Electrónicas, Transiciones de Fase y Difusión Superficial. *Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid* **2005**.

3. Estudio del contraste a escala atómica con ncAFM en Grafeno/Pt(111)

Aunque el AFM ha demostrado una gran capacidad para la caracterización a escala atómica de un amplio rango de superficies, actualmente, la obtención de imágenes con resolución atómica en sistemas bidimensionales, como es el caso del grafeno, supone un desafío debido a la baja corrugación topográfica que presentan.

En el presente capítulo se mostrará cómo el AFM es capaz de resolver la estructura atómica de grafeno epitaxial sobre un sustrato de Pt(111), tanto en imágenes de topografía como en disipación. Estas imágenes de topografía presentan, además, claramente los patrones de moiré formados por la interacción del grafeno con el sustrato. Para este trabajo se ha contado con la estrecha colaboración del grupo del profesor Rubén Pérez, que realizó simulaciones

atomísticas mediante cálculos DFT y modelos multiescala, las cuales han permitido la identificación del mecanismo subyacente en el contraste de las imágenes de AFM.

3.1 Introducción.

El grafeno (G) y otros materiales bidimensionales (2D) son los candidatos más prometedores para liderar la próxima revolución tecnológica debido a sus fascinantes propiedades mecánicas y electrónicas¹. Es por ello que se hace necesario caracterizar y modificar sus propiedades mecánicas y electrónicas en la nanoescala. Las microscopías de proximidad (SPM), incluidos el microscopio de efecto túnel (STM) y el microscopio de fuerzas (AFM), son herramientas que nos permiten estudiar las propiedades electrónicas y mecánicas, respectivamente, en grafeno átomo a átomo. Mientras que el contraste en STM está principalmente controlado por efectos electrónicos², el AFM en modo dinámico³, en particular cuando es operado en modulación de frecuencias⁴ (FM), ha demostrado una capacidad excepcional para resolver la auténtica estructura geométrica en un amplio rango de materiales, incluyendo metales⁵, semiconductores⁶, óxidos⁷ así como en moléculas aromáticas⁸. Este contraste superlativo es debido a la alta sensibilidad del desplazamiento en frecuencias (Δf) con la interacción entre la punta y la superficie en los diferentes regímenes de interacción^{3,9}.

Experimentos previos de FM-AFM en materiales de baja dimensionalidad basados en carbono como grafito¹⁰⁻¹⁴, nanotubos de carbono¹⁵ y, más recientemente en grafeno¹⁶ y en nanocintas de grafeno¹⁷, muestran claramente contraste a escala atómica en imágenes de Δf y, dependiendo del sistema experimental empleado, también en las imágenes del canal de disipación. Mientras que el origen de la disipación en este tipo de sistemas no había sido analizado en profundidad hasta ahora, si es bien conocida la relación entre el contraste atómico en las imágenes de Δf con la naturaleza de la interacción entre punta y muestra¹⁸. Cuando se utilizan puntas reactivas (incluyendo en esta familia a las puntas metálicas), a grandes distancias entre punta y muestra ($\sim 4-5$ Å) la interacción atractiva de origen químico resulta mayor sobre las posiciones de los átomos de carbono; sin embargo, a menores distancias ($< \sim 3$ Å), es la repulsión de Pauli la que domina la interacción produciendo fuerzas

repulsivas sobre las posiciones atómicas en el grafeno¹⁸. Cuando se utilizan puntas no reactivas, sólo se observa el régimen de interacciones repulsivas¹⁶.

De entre todos los materiales bidimensionales, el grafeno crecido sobre sustratos metálicos es uno de los que ha centrado el mayor interés tanto en aplicaciones tecnológicas como a nivel fundamental. Así, se ha demostrado que las superficies metálicas pueden ser un excelente sustrato para el crecimiento epitaxial de láminas macroscópicas de grafeno¹⁹ libre de defectos que, además, puede ser transferido posteriormente a otros sustratos²⁰. La interacción de la lámina de grafeno con el sustrato metálico depende firmemente de la naturaleza del metal^{21, 22}, proporcionando una vía eficiente para la modificación de las propiedades del grafeno. Esta interacción entre la lámina de grafeno y el sustrato metálico varía entre los considerados sistemas fuertemente interactuantes (Rh^{23, 24} o Ru²⁵) y los débilmente interactuantes (Ir²⁶, Pt²⁷). En los sistemas grafeno/metal débilmente acoplados, como es el caso del G/Pt(111)^{21, 28}, la monocapa de grafeno conserva las propiedades electrónicas que lo hacen un material único²⁹⁻³². Así mismo, la corrugación geométrica asociada a la lámina de grafeno depende fuertemente con el sustrato, incluso entre los sistemas débilmente acoplados donde se encuentra un margen amplio que abarca desde los 100 pm de corrugación que típicamente se observa en G/Ir(111) hasta el grafeno prácticamente plano en sustratos de Pt(111), donde la corrugación es inferior a 3 pm para el moiré 3×3 . Esta corrugación geométrica, reflejada en modulaciones perpendiculares a la superficie del metal, que aparece en G/metales, es debida a la formación de una superestructura conocida como patrón de moiré. Estos patrones se producen por la diferencia en los parámetros de red del grafeno y del sustrato y de las orientaciones relativas de las direcciones cristalográficas de ambos. A pesar de la débil variación de la altura de los átomos de carbono que presenta el sistema G/Pt(111), las medidas realizadas con STM claramente resuelven varias de estas superestructuras en la superficie del grafeno, siendo el moiré 3×3 el que se encuentra más comúnmente³³. Sin embargo, la corrugación aparente en STM asociada con el patrón de moiré está relacionada con la sensibilidad del STM con la densidad local de estados (LDOS) y se puede explicar en términos de efectos puramente electrónicos²⁷. En AFM, en cambio, el mecanismo por el cual es capaz de resolver este tipo de sistemas podría estar determinado por las propiedades mecánicas de la lámina.

En particular el sistema G/Pt(111) supone un gran reto en el estudio del contraste atómico mediante FM-AFM debido a la baja reactividad que muestra la superficie^{34, 35} y a las pequeñas variaciones geométricas en la altura que presentan los átomos de carbono. Tal es así que,

excepto en grafito^{13, 14}, hasta ahora no se habían reportado imágenes con resolución atómica de materiales basados en grafeno débilmente acoplado utilizando micropalancas.

El estudio aquí presentado pone de manifiesto el rol que juegan las propiedades mecánicas en la formación del contraste en G/Pt(111). La capacidad del AFM para medir la respuesta mecánica^{36, 37} de una superficie laminar será extendida hasta el extremo de mostrar cómo esta herramienta es sensible a la respuesta mecánica local átomo a átomo. La diferencia relativa en esta respuesta mecánica, debida al entorno local que ofrece el sustrato metálico, es responsable de la observación de patrones de moiré tanto en el régimen repulsivo como en el régimen atractivo de interacción.

3.2 Grafeno.

El grafeno supone el primer material puramente bidimensional que pudo ser aislado para su posterior estudio³⁴. Este, que consiste en una lámina, de espesor monoatómico, de átomos de carbono enlazados covalentemente, forma las bases tanto de estructuras tridimensionales como el grafito como de estructuras unidimensionales como los nanotubos de carbono. Su estructura atómica exhibe un ordenamiento conocido como panal de abeja que puede ser observado en la [figura 3.1](#). La estructura de panal de abeja es característica de la hibridación sp^2 que muestran los átomos de carbono. En esta, cada átomo de carbono enlaza con otros tres dispuestos a 120° a través del solape de los orbitales sp^2 que da lugar a enlaces de tipo σ , el tipo más fuerte de enlace químico covalente. Un cuarto electrón ocupa el orbital P_z localizado perpendicularmente a la superficie del grafeno. Los orbitales P_z de los átomos vecinos interactúan entre si formando enlaces π . Físicamente, los fuertes enlaces σ , formados por el solape de los orbitales híbridos sp^2 son responsables de la dureza que presenta el grafeno, mientras los enlaces π formados por pares de orbitales P_z los que confieren a la lámina su carácter plano 2D³⁸.

En los últimos años el interés científico y práctico por el grafeno ha crecido enormemente debido, principalmente, a que los procedimientos empleados para la obtención de grafeno de alta calidad son relativamente simples y baratos. Además, muchas de las características que presenta el grafeno, y que han podido ser medidas experimentalmente, presentan valores que exceden a los observados en otros materiales. Entre estas propiedades superlativas del

grafeno podemos destacar una alta movilidad de electrones a temperatura ambiente³⁹ ($2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), su excelente conductividad térmica (cerca de $3000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)⁴⁰, muestra transparencia en el espectro visible (absorción en el límite de infrarrojos)³¹, su completa impermeabilidad a gases⁴¹, su capacidad de soportar altas densidades de corriente eléctrica (hasta 10 veces más que el cobre)⁴² y altos valores para el módulo de Young en el plano ($\sim 1 \text{ TPa}$) y una dureza intrínseca de 130 GPa ^{29, 43} equiparables a las mostradas por el diamante. A esto se debe añadir la posibilidad de ser químicamente funcionalizado⁴⁴⁻⁴⁶.

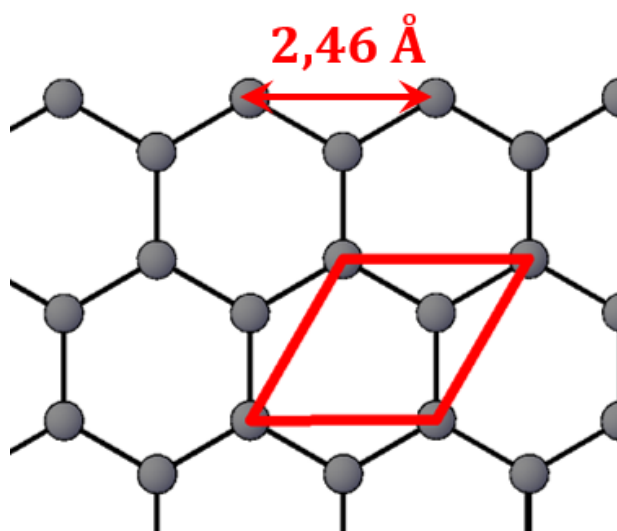


Figura 3.1 Estructura atómica del grafeno. La celda unidad se ha superpuesto en color rojo, al igual que el parámetro de red.

Sin embargo, a todas estas propiedades debemos añadirle una más y es que una lámina de grafeno aislada presenta una respuesta mecánica característica de las membranas. Esto es, el grafeno, pese a su enorme dureza, es un material flexible que se puede doblar y plegar sobre sí mismo fácilmente. Una monocapa de grafeno puede ser fácilmente curvada solo con introducir una desalineación entre un par de átomos adyacentes. La ausencia de participación de los fuertes enlaces σ en la curvatura fuera del plano del grafeno, implica la aparición de un amplio rango de fenómenos donde el grafeno muestra burbujas⁴⁷, arrugas⁶², pliegues en los bordes⁴⁸ y ondulaciones⁴⁹ a pesar de su enorme rigidez.

3.3 Sistema grafeno/metal.

Debido a la naturaleza bidimensional de la lámina de grafeno, para la mayoría de sus aplicaciones se requiere de un sustrato donde fijar la lámina de grafeno. Es más, en muchos casos, el tipo de sustrato determinará no solo las propiedades del grafeno interesantes para su experimento o aplicación si no que, además, determina el modo en el que grafeno es crecido o depositado en el sustrato. En el caso concreto de sustratos metálicos dos son los principales modos de crecimiento del grafeno: mediante segregación y mediante deposición química en fase vapor (CVD). Dado que en el crecimiento de láminas de grafeno sobre el sustrato de Pt realizado en esta tesis se ha empleado la técnica de CVD será esta la que se describa.

El crecimiento de grafeno mediante CVD consiste en la exposición del sustrato a alta temperatura, a moléculas ricas en carbono (típicamente se emplea etileno C_2H_4). Cuando las moléculas en fase vapor interactúan con la superficie a alta temperatura esta actúa como catalizador superficial que descompone la molécula quedando solo el carbono. La alta temperatura de la superficie permite, además, la movilidad de los átomos de carbono, facilitando su nucleación en forma de grafeno. Este procedimiento nos permite obtener monocapas de grafeno de tamaño macroscópico²⁰ y con una baja concentración de defectos. Este grafeno puede ser transferido a otro sustrato²⁰. Es por esta última capacidad por la que resulta interesante el estudio de la interacción entre la lámina de grafeno y el sustrato metálico.

Las superlativas propiedades del grafeno inherentes a la lámina de grafeno aislada, pueden verse alteradas por la interacción con un sustrato^{19, 50}. En este sentido, las propiedades mecánicas y electrónicas a escala local del grafeno epitaxial sobre metales dependen fuertemente del grado de interacción con el sustrato. Aunque esta alteración del grafeno puede parecer un inconveniente, es en realidad un modo de modificar y ajustar sus propiedades para posteriores aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, mientras que en la interacción con algunos sustratos como Pt²⁸, Ir²⁶, Cu y Au⁵¹ el grafeno mantiene casi inalteradas sus propiedades electrónicas, en otros sustratos como Ru²⁵, Rh²¹ o Ni⁵² la estructura de bandas del grafeno se ve completamente alterada dando lugar a la apertura de gaps al nivel de Fermi.

En este capítulo se pretende afrontar el estudio y caracterización de la estructura geométrica a escala atómica en grafeno epitaxial y su asociación con la interacción con un sustrato que proporcione un acoplamiento débil. De este modo, y además para poner a prueba la capacidad de resolución del AFM, se ha empleado un sustrato de Pt, el cual facilita el crecimiento de grandes monocapas de grafeno y no modifica fuertemente las propiedades del grafeno, debido al débil acoplamiento que surge entre la lámina de grafeno y el sustrato metálico.

3.1.1 Grafeno/Pt(111).

Dentro de la familia de los sustratos metálicos débilmente interactuantes, el Pt es considerado como una superficie modelo. Desde las primeras medidas de STM realizadas por Land *et al*⁵³ se observó que, aparte de la estructura de panal de abeja típica de los átomos de carbono, la superficie mostraba superestructuras. Trabajos posteriores demostraban la capacidad del STM de resolver una gran cantidad de estas superestructuras^{33, 54} comúnmente conocidas como patrones de moiré. Estas superestructuras son producidas por la diferencia entre el parámetro de red del grafeno (0,246nm) y el del Pt(111) (0,278nm) y se definen por el ángulo que forman las direcciones cristalográficas del grafeno respecto del sustrato de Pt(111), siendo favorecidas aquellas orientaciones que minimizan la deformación de la red del grafeno⁵⁵. Dentro de la celda del moiré, cada átomo de carbono adquiere un entorno químico distinto, produciendo un diferente grado de interacción local entre el grafeno y el metal. Esto se traduce en diferentes alturas relativas de los átomos de carbono en relación con la lámina de grafeno. Generalmente los átomos de carbono que muestran una mayor interacción con el sustrato muestran una altura menor dentro de la celda formada por el patrón de moiré.

Aunque muchas son las rotaciones que satisfacen la formación de patrones, es sin embargo el moiré 3×3 , que corresponde con un ángulo de rotación de $19,1^\circ$ entre el grafeno y el platino, el que se observa más comúnmente en el sistema G/Pt. En particular este moiré ha sido previamente caracterizado tanto mediante espectroscopía de efecto túnel a 4K (STS) y cálculos DFT²⁷, como mediante experimentos de LEED/LEEM²⁸, donde los autores observan un débil desplazamiento del punto de Dirac (~ 300 meV), mientras las bandas de conducción siguen mostrando la dispersión lineal característica del grafeno aislado. Sin embargo, este estudio²⁷ demuestra que la variación de la altura aparente de los átomos de carbono, observada en las imágenes de STM, es un efecto puramente electrónico debido a las diferencias locales en la interacción G/Pt(111). Este efecto es ocasionado por la alta

sensibilidad del STM con la densidad local de estados electrónicos (LDOS) y la baja corrugación que muestra la lámina de grafeno (<3 pm). Esta baja corrugación es producida por la débil interacción de van der Waals entre el grafeno y el sustrato de Pt, y da lugar a una lámina bidimensional plana a efectos prácticos.

Este es un caso particular en el que el STM no permite estudiar, sin ambigüedad, la estructura geométrica de la superficie, dado que las imágenes de STM muestran anticorrugación debido a la separación que ocurre en la contribución geométrica y electrónica, es decir, los átomos de carbono más brillantes en las imágenes de STM corresponden con las posiciones más bajas de los átomos de carbono en la lámina de grafeno.

3.1.1.1 Crecimiento de Grafeno/Pt(111)

La preparación de la muestra de G/Pt(111) fue realizada en la campana de preparación del sistema experimental descrito en el capítulo 2 de la presente tesis, mediante una exhaustiva limpieza inicial del sustrato de platino y un posterior crecimiento epitaxial de la monocapa de grafeno por CVD. El sustrato empleado, un monocristal de platino en la orientación (111) (Surface Preparation Laboratory), es limpiado en condiciones de ultra-alto vacío (UHV) aplicando sucesivos ciclos de bombardeo y calentamiento. El bombardeo de la muestra se realizó con iones de argón acelerados con una energía cinética de 1keV. Tras cada bombardeo se sucede un calentamiento a temperaturas $\sim 650^\circ$ en atmosfera de oxígeno de 2×10^{-7} Torr. Al final de cada ciclo de calentamiento se somete a la muestra a un rápido incremento de temperatura hasta $\sim 950^\circ$ durante 1min con la misma presión parcial de oxígeno. De este modo se consiguen grandes y limpias terrazas en la superficie de platino como puede observarse en la [figura 3.2](#).

El crecimiento de la lámina de grafeno se ha realizado, tal y como se mencionó arriba, mediante CVD a bajas presiones sobre una muestra recientemente limpia de platino. En la misma campana de preparación, se expone la muestra a una presión parcial de etileno (C_2H_4) de 2×10^{-7} Torr durante 60-120s mientras la superficie de la muestra, que actúa como catalizador en la descomposición del etileno, se mantiene a temperaturas $\sim 1000^\circ C$.

De esta forma se obtienen grandes extensiones de grafeno epitaxial sobre la superficie de Pt como se observa en la [figura 3.2](#). Debido a la mayor reactividad de la superficie de Pt, en esta rápidamente se adsorben impurezas provenientes de la presión residual a la que se ve

expuesta. Sin embargo, las regiones totalmente cubiertas con grafeno aparecen completamente limpias (ver figura 3.2). Por este motivo, es recomendable realizar el crecimiento de la lámina de grafeno inmediatamente después de la limpieza del sustrato de Pt.

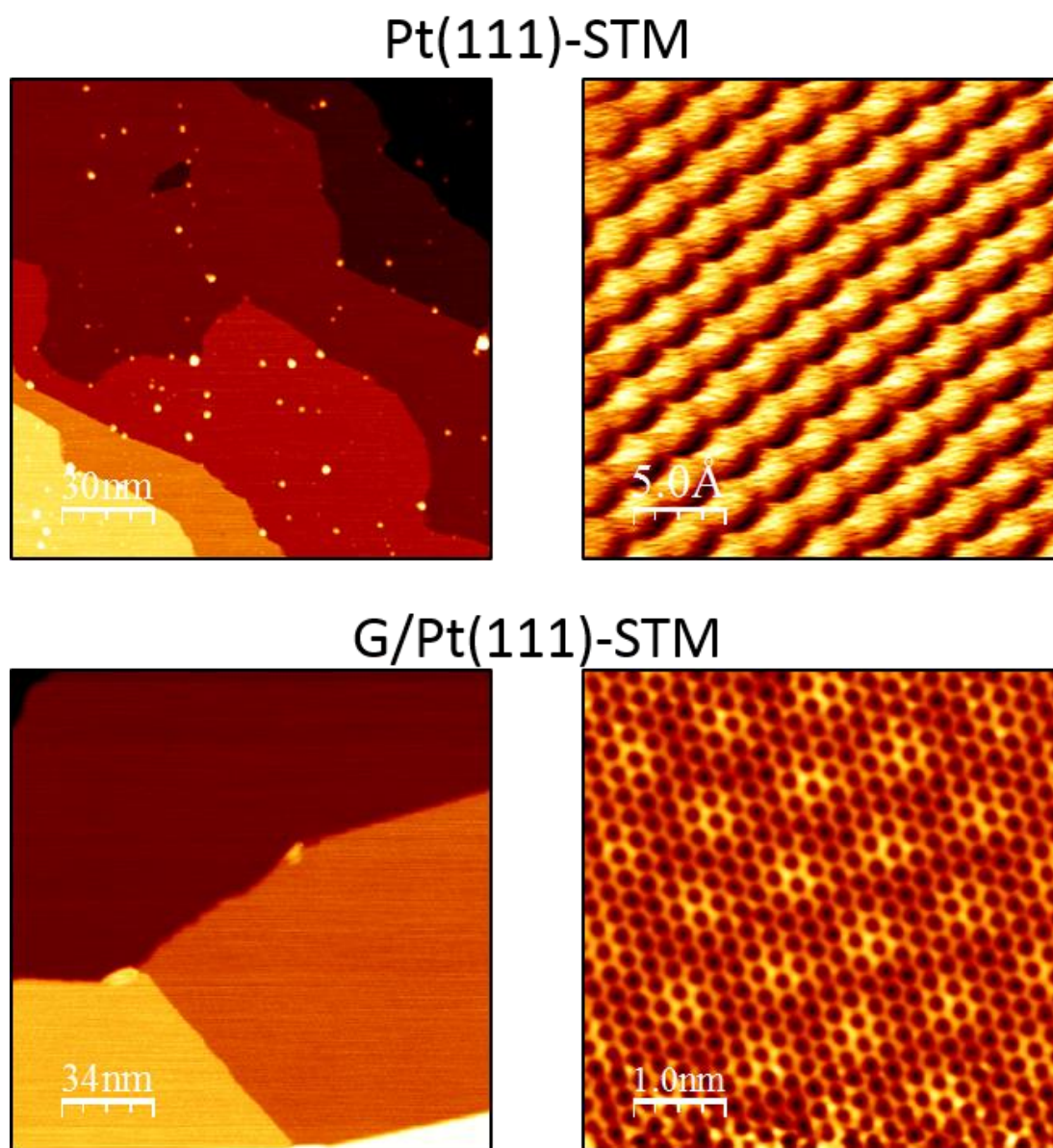


Figura 3.2 Preparación de la muestra G/Pt(111). Imágenes de topografía de STM de regiones amplias y con resolución atómica de: una muestra limpia de Pt(111) y una muestra de G/Pt(111) crecido epitaxialmente por CVD en UHV. Todas las imágenes fueron obtenidas a 5K con los siguientes parámetros túnel: $I_t = 0,16\text{nA}$, $V_{bias} = 0,48\text{V}$; $I_t = 1,58\text{nA}$, $V_{bias} = 0,56\text{V}$; $I_t = 0,1\text{nA}$, $V_{bias} = 1,0\text{V}$ y $I_t = 2,95\text{nA}$, $V_{bias} = 1,0\text{V}$ respetivamente.

Tanto para las imágenes de STM como para las medidas de AFM que se muestran en este capítulo se han empleado micropalanca comerciales (NCLPt Nanosensors; frecuencia de resonancia $\sim 160\text{KHz}$ y constante elástica $k \sim 30\text{N/m}$) con puntas de silicio que presentan un recubrimiento de aproximadamente, 25nm , de una capa de Pt/Ir, que pueden ser consideradas como puntas metálicas de platino a efectos prácticos. Previamente a su utilización, estas puntas han sido sometidas a bombardeo con iones de argón con una energía cinética de $0,6\text{KeV}$, ajustando la corriente y tiempo de bombardeo para cada conjunto de puntas, en condiciones de UHV, con la finalidad de eliminar impurezas en la superficie de la punta.

3.3.1.2 Contraste atómico en G/Pt(111) mediante ncAFM

Con el objeto de caracterizar la estructura geométrica del sistema G/Pt(111) se han realizado medidas experimentales de AFM suplementadas con cálculos teóricos de primeros principios. Los experimentos se han realizado operando el AFM en modo FM a una temperatura de 5K , con valores de la amplitud de oscilación de $10\text{-}20\text{nm}$ que permitía mantener la estabilidad de la micropalanca durante las medidas. Previamente a la obtención de los datos experimentales se ha aplicado un voltaje a la muestra (V_{bias}) de modo que se minimiza la interacción electrostática de largo alcance entre punta y muestra eligiendo $V_{\text{bias}} = V_{\text{CPD}}$ (ver [sección 1.3.2.4](#)).

La [figura 3.3](#) muestra una imagen de topografía con resolución atómica de una superficie de G/Pt(111) obtenida mediante FM-AFM a 5K . En esta se puede observar como el AFM es capaz de resolver la estructura atómica del grafeno, sin embargo, sorprendentemente también se observa claramente una modulación periódica asociada al patrón de moiré 3×3 . A la derecha en la [figura 3.3](#) se muestra un modelo esquemático del moiré 3×3 situando la celda de este en las posiciones que corresponden con un átomo de carbono adsorbido exactamente encima de un átomo de platino del sustrato. Este patrón está caracterizado por un ángulo de rotación de $19,1^\circ$ entre la celda del grafeno y la celda del Pt(111) y resulta ser el que más frecuentemente se observa en este sistema.

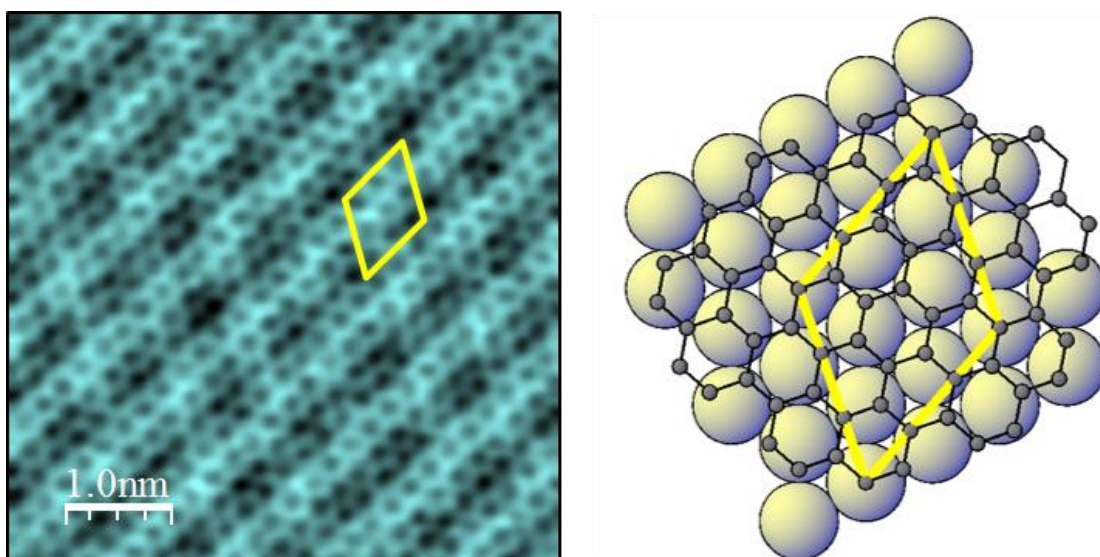


Figura 3.3 Resolución atómica y del moiré 3×3 en G/Pt(111) mediante AFM. A la izquierda se muestra una imagen de topografía con resolución atómica de la estructura del grafeno, donde se aprecian claramente las modulaciones del patrón de moiré. A la derecha se muestra un esquema de la superestructura 3×3 que forma el grafeno con el platino y que se observa en la imagen de topografía. Parámetros de la imagen: $\Delta f = -98,9\text{Hz}$, $A_{osci} = 20\text{nm}$, $V_{bias} = 1,1\text{V}$.

Para investigar profundamente el origen de esta modulación en las imágenes de AFM se ha observado la dependencia que muestra la modulación con el régimen de interacción mediante la adquisición de imágenes topográficas simultáneas a diferentes distancias entre punta y muestra. En la [figura 3.4a](#) se pueden apreciar estas imágenes y la comparación directa entre ellas. Para un valor de $\Delta f = -62\text{Hz}$, la imagen de topografía muestra claramente la simetría de panal de abeja (*honeycomb* en inglés) característica del grafeno y el patrón de moiré. Al aumentar el Δf hasta -72Hz (aumentar el Δf en valor absoluto implica disminuir la distancia punta-muestra cuando la interacción total es atractiva), las protuberancias brillantes a escala atómica de la imagen muestran una simetría hexagonal, produciéndose un cambio en el contraste a escala atómica mientras que, aparentemente, el patrón de moiré permanece igual. Se debe destacar que ambas imágenes mostradas en la [figura 3.4a](#) fueron adquiridas, simultáneamente, empleando el método conocido como “segundo pase” (en inglés *second pass*). Este método consiste en la adquisición de cada una de las líneas horizontales que componen la imagen dos veces para dos valores de Δf distintos. En este caso particular primero se obtiene una línea horizontal de topografía con un valor de $\Delta f = -62\text{Hz}$ y después se repite la misma línea de barrido pero esta vez con $\Delta f = -72\text{Hz}$, repitiendo el proceso para

cada línea horizontal de la imagen. De este modo, finalmente se obtienen dos imágenes simultáneas de topografía, cada una obtenida a un valor de Δf diferente. Dado que ambas imágenes mostradas en la [figura 3.4a](#) corresponden exactamente a la misma región, se puede realizar una comparación punto a punto entre ellas. Con este fin se ha superpuesto una celda con la estructura del grafeno exactamente en la misma posición sobre las dos imágenes obtenidas. De este modo se observa como las protuberancias brillantes de la imagen obtenida a $\Delta f = -72\text{Hz}$ corresponden con los centros de los anillos mostrados en la imagen obtenida a $\Delta f = -62\text{Hz}$.

La comparación entre ambas imágenes nos permite identificar las protuberancias que aparecen en estas. Aunque una comparación más directa es realizada en la [figura 3.4b](#) mediante una imagen de topografía adquirida con dos diferentes Δf . En esta, la mitad superior de la imagen fue obtenida con $\Delta f = -72\text{Hz}$. A mitad de imagen se detiene el barrido durante apenas unos pocos segundos y se cambia el valor de Δf a -62Hz , retomando de nuevo el barrido de la punta, adquiriendo el resto de la imagen de topografía con este nuevo valor de Δf . Para que en la imagen de la [figura 3.4b](#) se aprecie el contraste en ambas mitades se ha corregido e igualado el plano entre las dos mitades. La estructura de grafeno superpuesta en la imagen 3.4b nos permite observar claramente el cambio de contraste. Mientras que en la mitad inferior obtenida a $\Delta f = -62\text{Hz}$, el AFM resuelve los átomos de carbono, cuando la punta del AFM es acercada hacia la superficie (aumentando $|\Delta f|$) el AFM muestra una interacción atractiva mayor en el centro del anillo del panel de abeja. En la [figura 3.4c](#) se muestra el perfil topográfico obtenido de la imagen 3.4b a lo largo de la línea marcada en amarillo en esta. En negro en la [figura 3.4c](#) el perfil (obtenido de la imagen original) muestra claramente que el cambio de Δf desde -62Hz hasta -72Hz se traduce en un acercamiento de la punta hacia la muestra. En rojo, en la misma figura, se representa el mismo perfil topográfico tras igualar el plano entre las dos imágenes. Tanto en la imagen 3.4b como en este perfil se puede apreciar como la corrugación aumenta ligeramente en la zona obtenida a $\Delta f = -72\text{Hz}$ ($\sim 40\text{pm}$) respecto a la obtenida a $\Delta f = -62\text{Hz}$ ($\sim 10\text{pm}$). Más sutilmente se puede observar que este aumento de la corrugación observada es debido a un incremento de la sensibilidad a la modulación del moiré. Es decir, mientras que la corrugación a escala atómica permanece prácticamente igual en las dos mitades de la imagen, la modulación del moiré es resuelta con mucha más claridad al acercar la punta. Esto sugiere que el mecanismo por el cual el AFM es capaz de resolver la estructura atómica del grafeno es diferente al mecanismo involucrado en la resolución de la modulación de moiré observada.

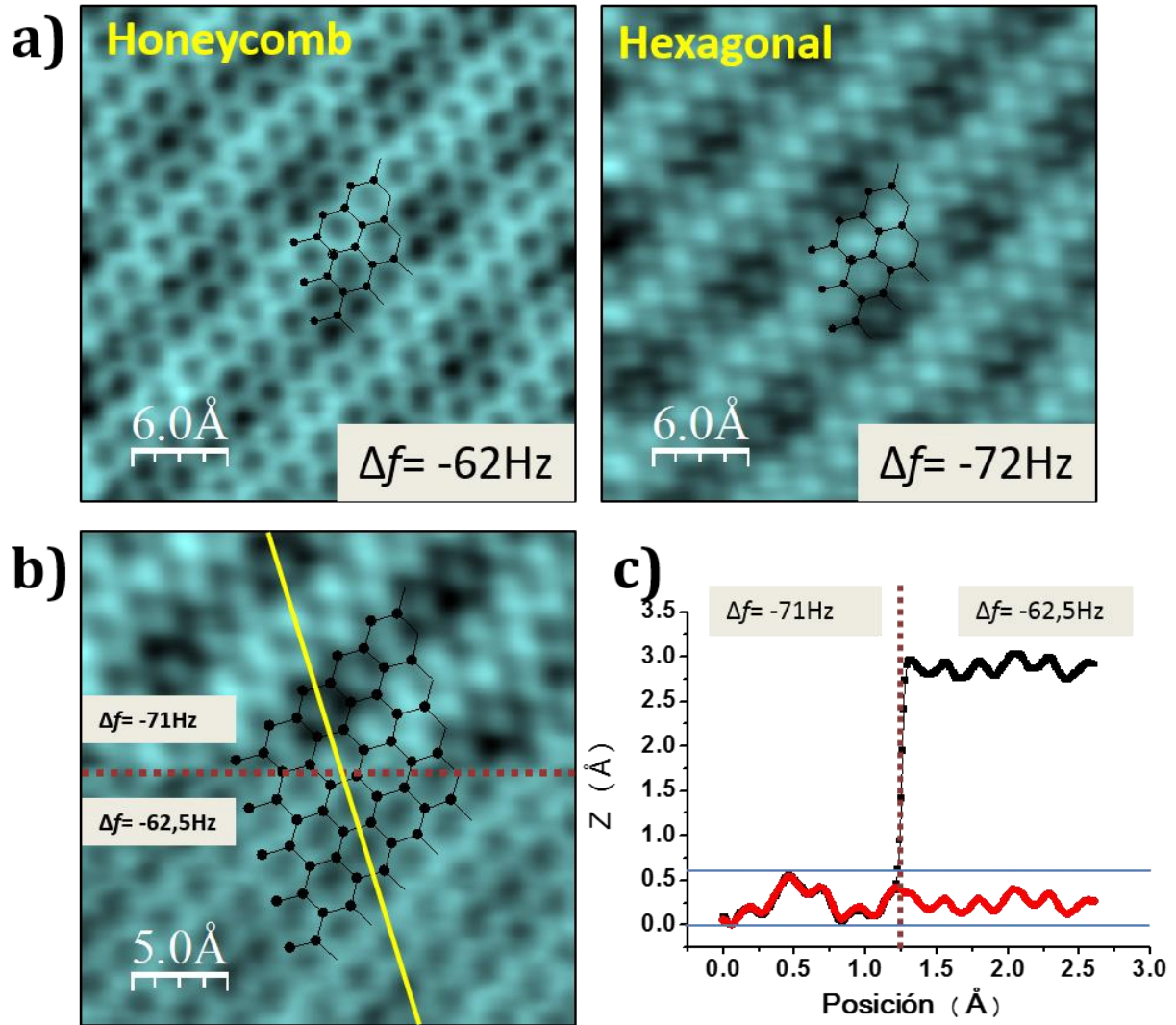


Figura 3.4 Inversión del contraste atómico en grafeno. –a) Imágenes de topografía de AFM adquiridas simultáneamente a diferentes valores de Δf . Para $\Delta f = -62\text{Hz}$, la imagen muestra la simetría de panal de abeja (honeycomb) característica de la estructura geométrica del grafeno. Al acercar la punta hacia la muestra, $\Delta f = -72\text{Hz}$, la imagen muestra una simetría hexagonal. La superposición simultánea de una red de grafeno nos permite identificar la simetría hexagonal con los centros de los anillos en el grafeno. –b) Imagen de topografía de AFM adquirida utilizando dos Δf : la mitad superior fue adquirida con $\Delta f = -72\text{Hz}$ mientras que en la mitad inferior se utilizó $\Delta f = -62\text{Hz}$. El cambio de Δf se marca con una línea discontinua marrón en la imagen. Se ha igualado el plano de ambas mitades en la imagen para poder observar el contraste atómico. –c) Perfil topográfico marcado en amarillo en la figura b) antes (negro) y después (rojo) de igualar el plano. En negro se observa como el cambio de Δf conlleva un acercamiento de la punta a la muestra. En rojo se puede comprobar que la corrugación del moiré aumenta al acercar la punta a la superficie. $A_{\text{osci}} = 20\text{nm}$, $V_{\text{bias}} = 0\text{V}$.

Esta dependencia del contraste atómico con la distancia para puntas metálicas ya había sido predicha mediante cálculos DFT¹⁸ y observada experimentalmente en G/Ir(111)¹⁶ como un efecto debido al cambio de régimen de interacción entre la punta y la muestra. A grandes distancias, donde las fuerzas atractivas gobiernan la interacción, la punta es sensible a las posiciones de los átomos de carbono. En cambio al disminuir la distancia, la punta explora el régimen de interacción gobernado por las fuerzas repulsivas de Pauli, de modo que la repulsión es mayor en las posiciones de los átomos de carbono y la punta interactúa más atractivamente en los centros de los anillos donde la densidad de carga es mucho menor. Esta dependencia de la naturaleza de la interacción con la distancia puede ser observada experimentalmente mediante espectroscopía de fuerzas y aún más claramente a través de la adquisición de un mapa bidimensional (mapa 2D) de Δf . Estos mapas 2D recogen los valores de Δf a lo largo de una línea de barrido (X) con el lazo de realimentación topográfico abierto. Tras acabar una línea de barrido, la punta es acercada/alejada una cierta distancia en la dirección perpendicular a la muestra (Z) y se repite la misma línea de barrido. Cuando la densidad de puntos en las direcciones X y Z es grande, se pueden representar los datos en forma de imagen bidimensional que muestra los valores de Δf para cada posición X, Z en una escala de colores.

La [figura 3.5b](#) muestra un mapa 2D del Δf sobre la línea de espectroscopía marcada en la [figura 3.5a](#) en la superficie de G/Pt(111) formado por una matriz de 128 puntos en la dirección perpendicular a la muestra. En el mapa, la posición $Z = 0$ corresponde con la distancia punta-muestra a la que la imagen 3.5a fue adquirida; sobre él, se han trazado las líneas de contorno de $\Delta f = \text{cte}$.

El máximo alejamiento de la punta corresponde con la posición $Z = 1\text{nm}$, adquiriéndose así una línea de espectroscopía por cada $1(\text{nm})/128(\text{puntos}) \approx 8\text{ pm}$. Con una flecha roja/azul se ha marcado un máximo/mínimo en el mapa 2D que corresponde con una zona brillante/oscura a escala atómica en la imagen de topografía 3.5a.

Del mapa 2D podemos extraer la variación de Δf con la distancia punta-muestra para cada posición X de la línea de espectroscopía. Más concretamente, en la [figura 3.5c](#) se han representado las curvas de Δf -Z extraídas del mapa para las posiciones de un máximo y un mínimo marcadas en el mapa 2D

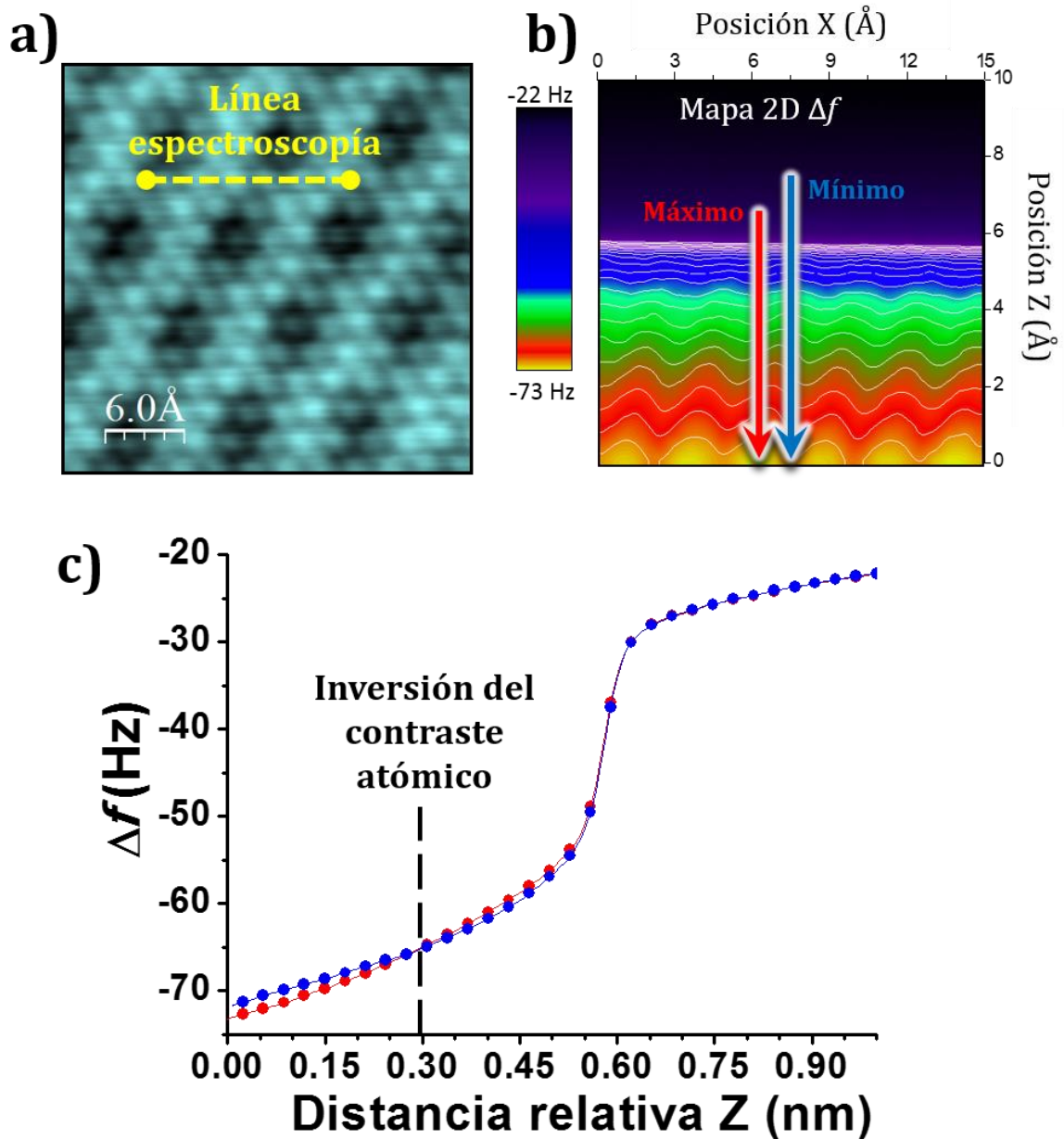


Figura 3.5 **Mapa 2D de Δf** . -a) Imagen de topografía adquirida previamente al mapa 2D. En ella se marca la línea de espectroscopía, es decir, la línea que barrerá la punta del AFM a diferentes alturas mientras el lazo de realimentación topográfico está abierto ($\Delta f = -73,2\text{Hz}$, $A_{osci} = 20\text{nm}$, $V_{bias} = 0\text{V}$). -b) Mapa 2D que dispone los valores de Δf en una escala de colores, para cada posición X de la línea de espectroscopía en función de la distancia entre punta y muestra. La posición $Z=0$ corresponde con la distancia punta-muestra a la que se adquirió la imagen de topografía en a). La posición $Z=1\text{nm}$ corresponde con el máximo alejamiento de la punta. En el mapa 2D se han marcado un máximo (flecha roja) y un mínimo (flecha azul) que en la imagen de topografía corresponden con una protuberancia brillante y con un punto oscuro respectivamente. -c) Curvas sobre un máximo y un mínimo extraídas directamente del mapa 2D. A una distancia relativa de $Z \sim 3\text{\AA}$ se produce un cruce entre las dos curvas lo que origina una inversión del contraste a escala atómica.

Comparando ambas, en la [figura 3.5c](#), se puede ver que para $Z > 5,5\text{\AA}$ las dos curvas se solapan, de modo que en esa región de la interacción entre punta y muestra no se obtiene contraste atómico. Cuando $Z < 5,5\text{\AA}$ la curva obtenida sobre la posición de mínimo muestra un valor de Δf más negativo (mayor interacción atractiva) que la curva recogida sobre la posición de máximo favoreciendo el contraste de la estructura de panal de abeja. No obstante, cuando $Z \sim 3\text{\AA}$, las dos curvas se cruzan y se invierte esta tendencia, de modo que el Δf más negativo (interacción más atractiva) corresponde con la posición marcada como máximo en la imagen 3.5a favoreciendo la aparición de la estructura hexagonal en las imágenes de topografía. Esta inversión en la tendencia del Δf observado es la responsable de la inversión del contraste a escala atómica en las imágenes de topografía de AFM.

Aunque experimentalmente se ha podido observar y rastrear el cambio de contraste a escala atómica en el G/Pt(111) y se han podido corresponder las imágenes de topografía con la estructura atómica del grafeno, la identificación de los procesos inherentes al contraste deben ser estudiados en mayor profundidad. Por ello se ha contado con la estrecha colaboración del grupo del profesor Rubén Pérez, que realizó simulaciones atomísticas para la interacción de una punta de platino con una región de G/Pt(111) con un moiré 3×3 , mediante cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Estos cálculos se han realizado empleando el código OpenMX⁵⁶ con una base polarizada doble-zeta (DZP) y el funcional PBE⁵⁷ para la interacción e-e, suplementada por interacciones de van der Waals utilizando la aproximación DFT-D3⁵⁸. El resultado, para una supercelda 6×6 de G/Pt(111) empleando 4 capas de Pt para describir el sustrato, mostrado en la [figura 3.6](#), revela que la lámina de grafeno queda adherida a la superficie de platino a $3,35\text{\AA}$ de distancia y que esta permanece relativamente plana, en buen acuerdo con resultados previos de LEED y LEEM²⁸ en G/Pt(111) que muestran una altura de $3,30 \pm 0,05\text{\AA}$, similar a la distancia entre planos en grafito ($3,34\text{\AA}$). Esto sugiere un débil acoplamiento mediado por la interacción de van der Waals entre el grafeno y el platino como ocurre entre las capas de grafito. Mientras que la [figura 3.6a](#) muestra la estructura relajada, la [figura 3.6b](#) representa, en escala de colores, el mapa de alturas para los diferentes átomos de carbono dentro de la celda de la superestructura del moiré 3×3 . Se puede comprobar que, efectivamente, la altura relativa entre el átomo de carbono más alto y el más bajo, es decir, su corrugación topográfica, es de $\sim 2,5\text{pm}$. Además, la topografía del grafeno en el moiré mapea las posiciones relativas de los átomos de carbono respecto del sustrato de Pt. Las zonas más bajas del moiré corresponden con zonas donde la

interacción G-Pt es mayor. En esta zona, un átomo de carbono está situado muy cerca de una posición top del platino, favoreciendo la interacción atractiva entre ellos.

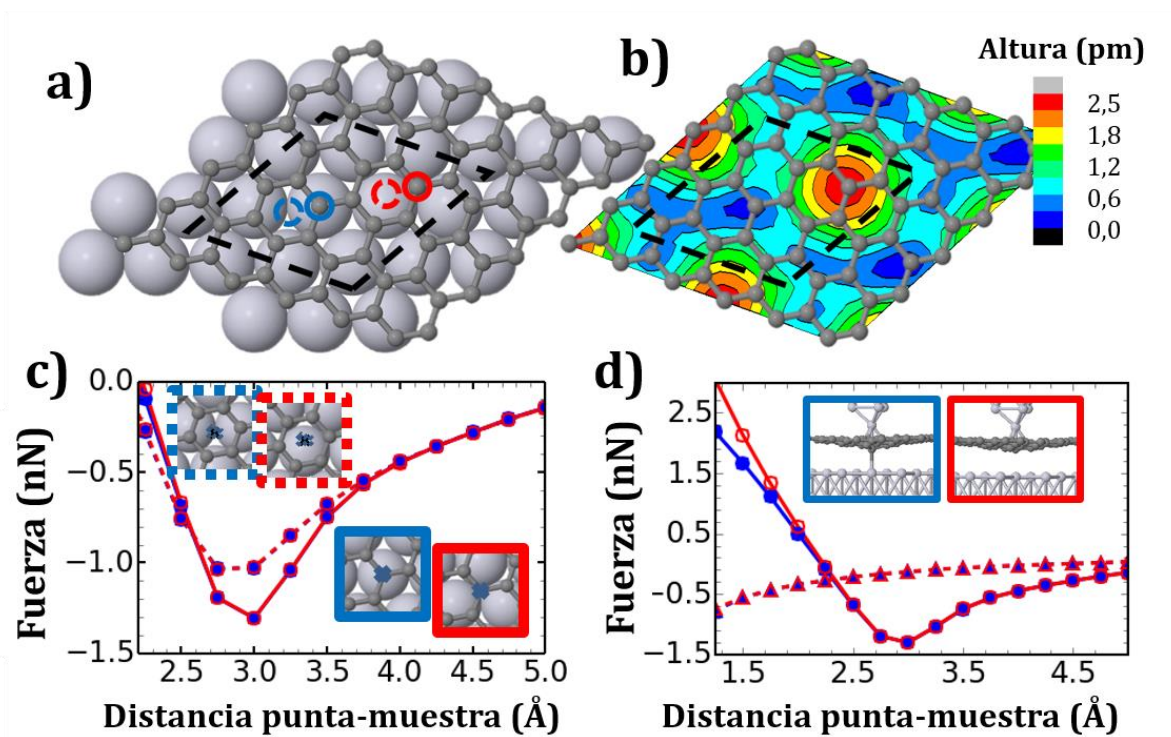


Figura 3.6 Simulación mediante cálculos DFT. –a) Estructura relajada del G/Pt(111) con la superestructura del moiré 3×3 (marcada en negro). La lámina de grafeno queda adherida al sustrato de platino a una altura de $3,35\text{\AA}$. –b) Mapa de alturas de la lámina de grafeno debido a la modulación del moiré. En rojo se marca la zona donde los átomos de carbono del grafeno se sitúan en una posición más elevada. –c) Curvas de fuerza-distancia sobre las posiciones marcadas en a). A una distancia de $\sim 2.6\text{\AA}$ las curvas obtenidas sobre un átomo de carbono y las obtenidas en el centro del anillo se cruzan debido a la repulsión de Pauli. Sin embargo, las curvas obtenidas en diferentes átomos de carbono dentro del moiré no muestran ninguna diferencia. –d) Cuando se reduce aún más la distancia entre punta y muestra, las curvas obtenidas en diferentes átomos de carbono dentro del moiré comienzan a divergir, lo que da lugar a la resolución obtenida del moiré en régimen repulsivo. Cuando se repiten esas mismas curvas pero eliminando la lámina de grafeno (símbolos triangulares en la gráfica) no se observa ninguna diferencia entre ellas, por tanto la diferencia ocurre por la interacción G-Pt.

En la [figura 3.6c](#) se comparan curvas de espectroscopía de fuerzas directamente sobre un átomo de carbono (línea continua) y sobre el centro del anillo de grafeno (línea discontinua) de las zonas alta (rojo) y baja (azul) del moiré. Las curvas sobre el átomo y en el centro del

anillo resultan indistinguibles para distancias mayores que $3,75\text{\AA}$. A distancias menores se obtiene contraste atómico en dos regímenes. Primero la interacción atractiva es mayor sobre los átomos de carbono que en el centro de los anillos, hasta que a una distancia de $2,6\text{\AA}$ la tendencia se invierte, del mismo modo que se ha observado experimentalmente. Para puntas metálicas, tanto el contraste a escala atómica como la inversión de este se puede explicar en términos de la dependencia que muestra la repulsión de Pauli con la posición como ya se comentó en esta misma sección.

Sin embargo la fuerza registrada sobre átomos de carbono (o sobre los centros de los anillos) en diferentes zonas del moiré no depende de la posición para distancias punta-muestra mayores que $2,25\text{\AA}$. Es decir, la punta del AFM no es capaz de distinguir las distintas posiciones relativas de los átomos de carbono del patrón de moiré. Cuando se permite a la punta explorar zonas más cercanas de la muestra, $Z < 2,25\text{\AA}$ la fuerza registrada sobre diferentes átomos de carbono dentro del moiré varía. En la [figura 3.6d](#) se muestran curvas de espectroscopía de fuerzas sobre posiciones atómicas en una zona alta (rojo) y una zona baja (azul) del moiré. Estas permanecen indistinguibles hasta una distancia $\sim 2,25\text{\AA}$. Al disminuir más la distancia punta-muestra, la punta explora el régimen de fuerzas estrictamente repulsivo (la fuerza total es positiva), y es ahí donde surge el contraste del moiré, obteniéndose una fuerza más atractiva en la zona más baja del moiré respecto de la zona más alta de éste. Cuando se elimina la lámina de grafeno, esto es, se deja sólo el sustrato de Pt, y se repiten las curvas en las mismas posiciones (línea discontinua en la [figura 3.6d](#)) la diferencia en la fuerza en las distintas zonas del moiré desaparece. Esto muestra que el contraste del moiré en el régimen repulsivo no es debido a la interacción directa entre la punta y el sustrato de platino si no al efecto que el sustrato tiene sobre el grafeno cuando este es hundido por la punta. Mientras que la interacción entre la punta y el grafeno no varía en este régimen de interacción, la distancia G-Pt varía debido a una deformación local en la lámina de grafeno. En las zonas topográficamente bajas, el átomo de carbono desplazado interacciona atractivamente con un átomo de platino situado justamente debajo, mientras que en la zona alta del moiré, el átomo desplazado de carbono interacciona con una posición intermedia en el platino, proporcionando una interacción menor. En otras palabras, cuando la punta explora el régimen de fuerzas estrictamente repulsivas, gobernado por la repulsión de Pauli, la lámina de grafeno es deformada localmente hacia el platino y actúa como una nueva punta que explora la interacción con el sustrato de platino.

Estos resultados muestran la posibilidad de obtener resolución atómica sub-superficial en sistemas de grafeno/metal con débil interacción mediante AFM. Los cálculos DFT predicen, pues, que la nanopunta formada en la deformación local del grafeno sería capaz de resolver defectos en la superficie del platino mediante la observación directa de la dependencia de la interacción local del grafeno con el sustrato. Estos defectos deben de, al menos, alterar la estructura del moiré debido a que éste reproduce el mapa de interacciones locales entre el grafeno y el sustrato de platino, tanto en el régimen repulsivo como en el atractivo (como se verá en la siguiente sección).

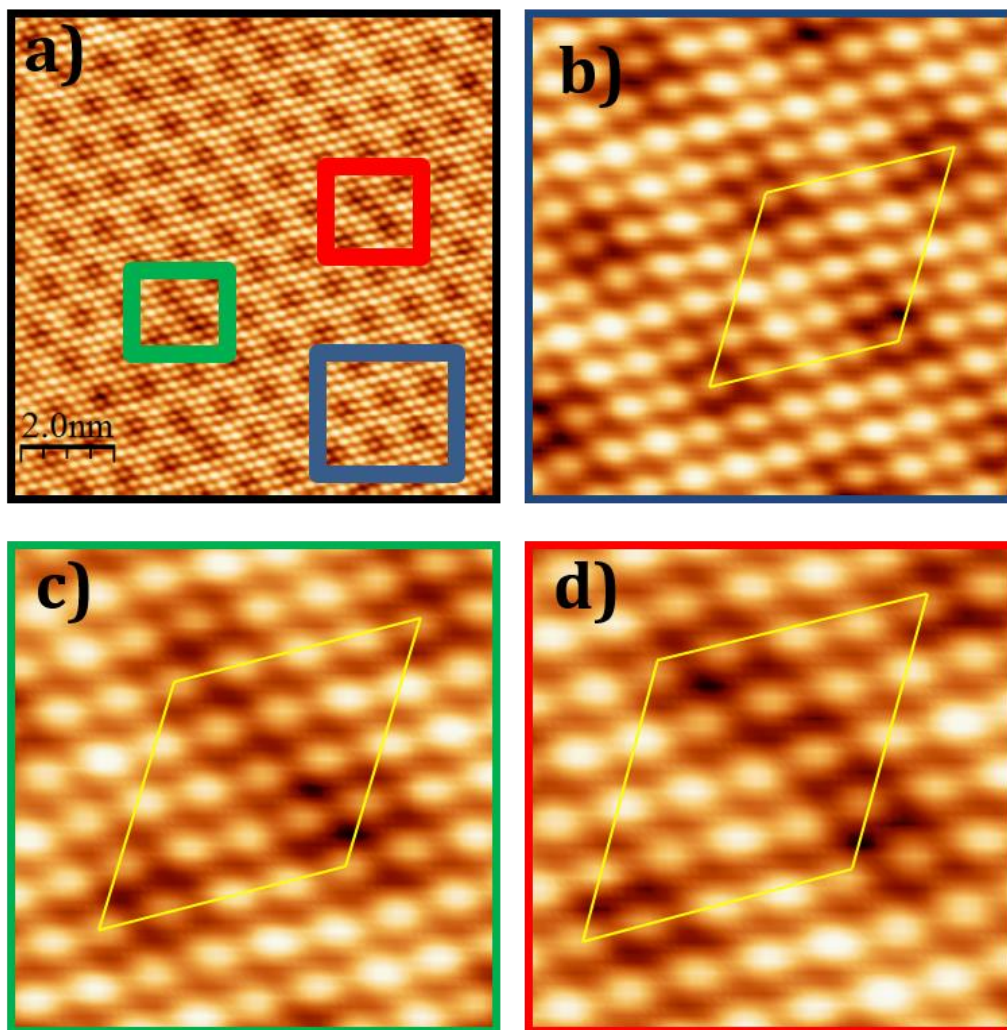


Figura 3.7 Posible resolución sub-superficial. –a) Imagen de topografía de AFM de una región amplia de grafeno. –b), c) y d) muestran una imagen ampliada de la zona azul, verde y roja de la imagen a) respectivamente. Mientras que en la región b) se observa claramente el moiré 4×4 , en las zonas c) y d) este aparece distorsionado, probablemente debido a defectos en el sustrato de platino. Esta imagen ha sido obtenida con los siguientes parámetros: $\Delta f = -16,9\text{Hz}$, $A_{osci} = 19,3\text{nm}$, $V_{bias} = 0,55\text{V}$.

Aunque el crecimiento por CVD facilita la preparación de grandes extensiones de grafeno sin defectos, es posible encontrar regiones que muestran defectos en la modulación del moiré. La [figura 3.7a](#) muestra una región de G/Pt(111) con resolución a escala atómica del moiré 4×4 medida con el AFM. En esta región se han podido localizar zonas libres de defectos, como la observada en 3.7b y zonas donde el patrón de moiré muestra distorsiones como en 3.7c y 3.7d. Este tipo de imágenes se podrían corresponder a las predicciones teóricas de identificación atómica sub-superficial en el sistema G/Pt(111) que se ha descrito en los párrafos anteriores. Un estudio experimental detallado de esta capacidad del AFM exigiría un control preciso del tipo de defectos generados (probablemente átomos de oxígeno o carbono intercalados) y puede ser el objeto de futuros trabajos.

En este apartado se ha mostrado que mediante los cálculos DFT se puede identificar la dependencia del contraste atómico y la sensibilidad del AFM a la modulación del moiré en régimen repulsivo, pero no se ha podido identificar el mecanismo que permite registrar la modulación producida por el moiré en el régimen atractivo, donde el contraste atómico muestra la simetría de panal de abeja. En apartados posteriores se verá que para explicar la observación del moiré con AFM en régimen atractivo se deben invocar procesos más complejos que los hasta ahora aquí señalados.

3.3.1.3 Disipación en G/Pt

Entre los posibles orígenes del contraste del moiré en el régimen atractivo uno puede, plausiblemente, considerar las siguientes posibilidades: i) el AFM es sensible a las variaciones locales de las propiedades electrónicas del moiré en G/Pt del mismo modo que sucede con el STM²⁷ o, ii) el AFM es capaz de detectar las variaciones locales de las propiedades mecánicas en G/Pt(111).

Como se describió en la [sección 1.3.2.5](#), el AFM, además de proporcionar información acerca de los gradientes de fuerza en la muestra, nos permite obtener información de otro observable físico: la disipación⁵⁹. Esta disipación corresponde con la energía adicional que requiere la micropalanca para mantener constante la amplitud a lo largo de un ciclo de oscilación y su análisis puede arrojar información acerca de la respuesta mecánica del sistema³. En la [figura 3.8b](#) se muestran las imágenes del canal de disipación, medidas simultáneamente con las imágenes de topografía de la [figura 3.4](#). Aunque en las dos imágenes

de disipación se observa claramente contraste a escala atómica, no se percibe ninguna dependencia de éste con la distancia entre punta y muestra. Más aún, las imágenes de disipación no muestran la modulación del moiré.

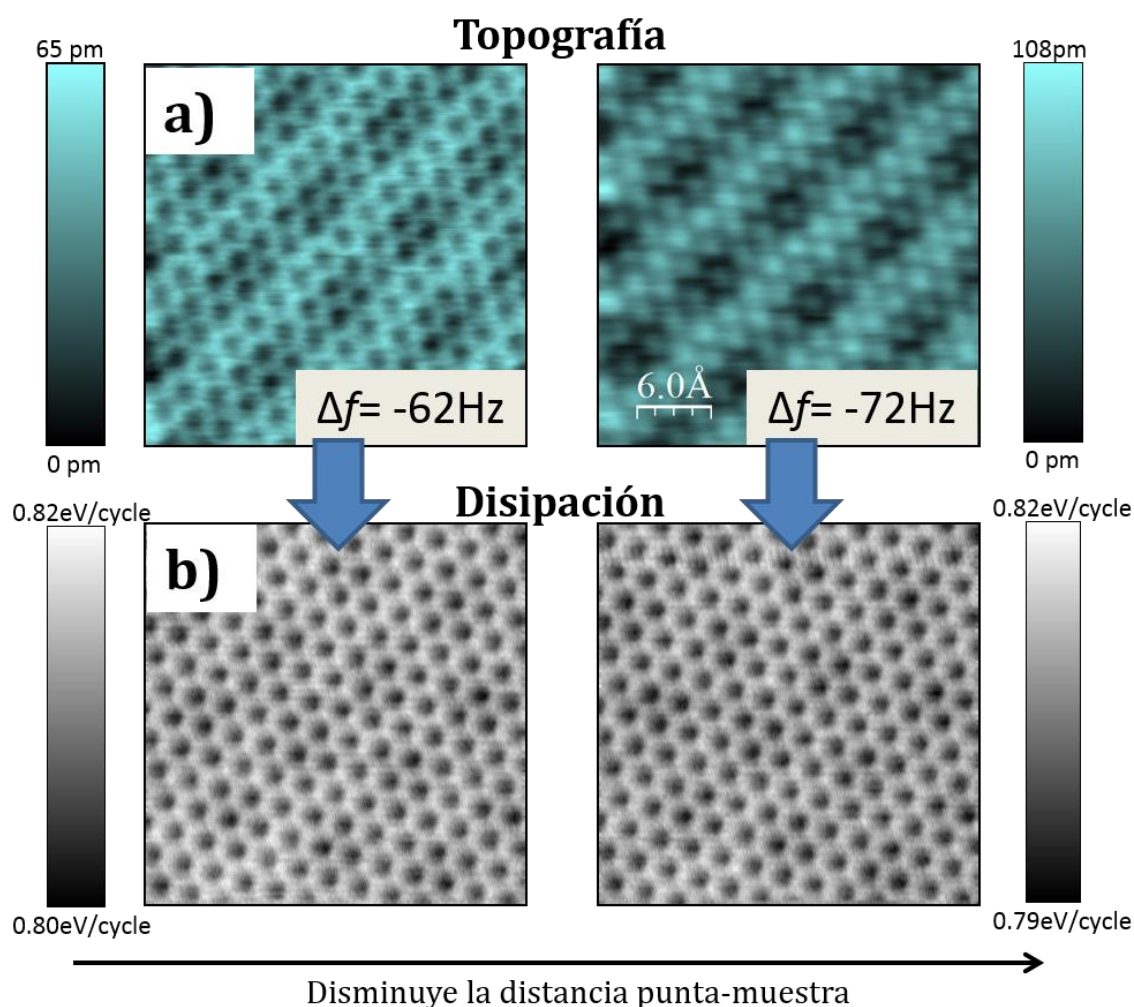


Figura 3.8 Contraste en disipación. –a) Imágenes de topografía mostradas en la figura 3.4a. –b) Imágenes del canal de disipación obtenidas simultáneamente con las imágenes de topografía donde se observa contraste a escala atómica. Mientras que en topografía se observa una dependencia del contraste atómico con la distancia punta-muestra, las imágenes de disipación mantienen el mismo contraste independientemente de la distancia.

Durante la adquisición de mapas 2D de Δf (como el de la figura 3.5), simultáneamente se pueden también obtener mapas 2D de la energía de disipación. Para profundizar en la relación entre las imágenes de disipación y el contraste topográfico se ha comparado la dependencia

de la disipación y del Δf con la distancia entre punta y muestra para todos los puntos que componen una línea dada. En la [figura 3.9](#) se pueden apreciar mapas 2D tanto de Δf como de disipación. En la parte izquierda se muestra el mapa 2D de Δf con la correspondiente imagen de topografía (obtenida previamente a la adquisición del mapa 2D). En la parte derecha se muestra el mapa 2D de disipación junto con la imagen inicial de disipación sobre la que se ha superpuesto en amarillo la línea de espectroscopía.

Los datos de Δf son los mismos que se presentaron en la [figura 3.5](#). El máximo y el mínimo marcado en el mapa de disipación corresponden con las posiciones de máximo y mínimo del mapa de Δf respectivamente. En el mapa de disipación 2D se observa claramente como la disipación es prácticamente nula para distancias entre punta y muestra $Z > 5,5\text{\AA}$. Aproximando la punta hacia la superficie, la energía de disipación crece abruptamente hasta un valor de $\sim 0,8\text{eV/ciclo}$, que permanece constante mientras se sigue acercando la punta hacia la muestra. Se debe de señalar que la distancia relativa Z donde la energía de disipación alcanza su valor constante coincide con la posición en la que comienza a obtenerse contraste atómico en Δf (las curvas sobre un mínimo y un máximo dejan de solaparse). De este modo se pone de manifiesto que debe de existir una relación entre el contraste en Δf y el comportamiento observado en la energía de disipación. Más aún, la presencia de un *plateau* en la energía de disipación apunta hacia un proceso reversible que produce histéresis en la fuerza durante el ciclo de oscilación de la punta, probablemente, debido a adhesión a escala atómica entre la punta y la lámina de grafeno^{60, 61}. Por otra parte, como se verá más adelante, el alto valor que alcanza este *plateau* en la energía de disipación ($\sim 0,8\text{eV/ciclo}$) en comparación con la pequeña corrugación a escala atómica de la disipación ($\sim 0,03\text{eV/ciclo}$), implica que puede haber involucradas deformaciones de la lámina de grafeno más allá de simples deformaciones atómicas en el mecanismo de disipación.

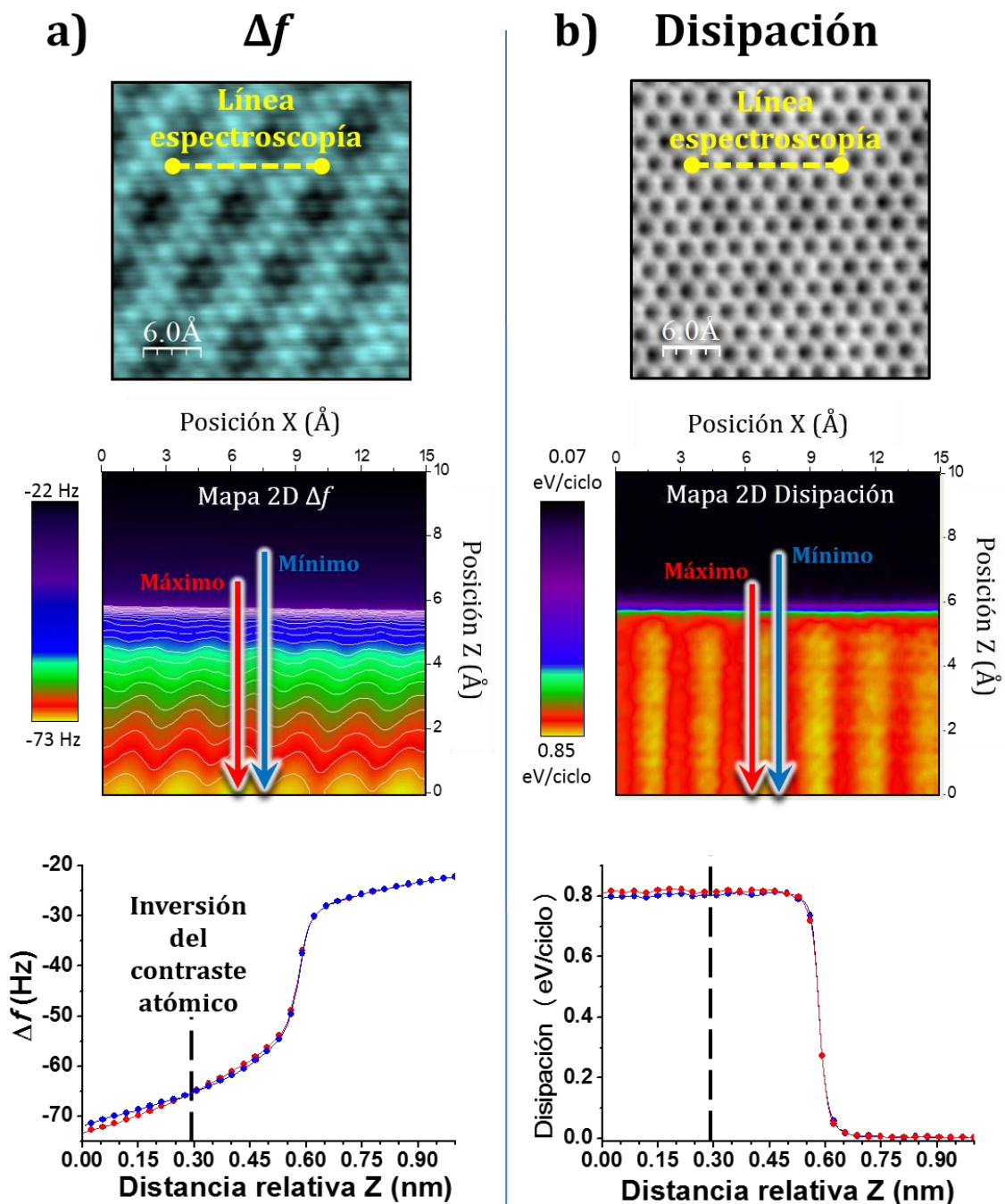


Figura 3.9 Mapas 2D de Δf y disipación. Mapas 2D de a) Δf , b) disipación. Simultáneamente al mapa de Δf mostrado en la figura 3.5 se obtiene un mapa 2D de la disipación. Tanto en la imagen de topografía en a) como en la de disipación en b) se ha trazado, en amarillo, la línea de espectroscopía. Comparando las curvas extraídas de ambos mapas 2D sobre un máximo y un mínimo de la imagen de topografía, se observa que para distancias relativas $> 0,6\text{nm}$, no se obtiene contraste en Δf y la disipación es prácticamente nula. Sin embargo, reduciendo la distancia punta-muestra se observa un salto abrupto de la energía de disipación para alcanzar un plateau de $0,8\text{eV/ciclo}$ donde se mantiene constante al disminuir aún más la distancia. Aunque el contraste en Δf se invierte a una distancia $\sim 3\text{\AA}$, el contraste en disipación permanece igual.

3.3.1.4 Cálculos con modelo multiescala.

Aunque los cálculos DFT muestran tanto la dependencia del contraste atómico con la distancia punta-muestra y la resolución de la modulación del moiré en régimen repulsivo observadas experimentalmente, estos fallan al explicar tanto el moiré en régimen de fuerzas atractivas como la presencia de disipación en los experimentos. Debido a la limitación de tamaño que imponen los cálculos DFT no se pueden cumplir los siguientes requisitos en la simulación: i) un tamaño mayor para la lámina de grafeno que permita deformaciones a gran escala y, ii) una punta macroscópica, que introduzca una interacción atractiva de fondo consecuencia de la interacción de van der Waals. Para solventar este problema, el grupo del profesor Rubén Pérez llevó a cabo simulaciones mediante un modelo multiescala que pretende agrupar las interacciones locales y globales que puedan estar involucradas. De aquí en adelante nos referimos como global a escalas mayores que el nanómetro y como local a escalas del orden de las distancias atómicas.

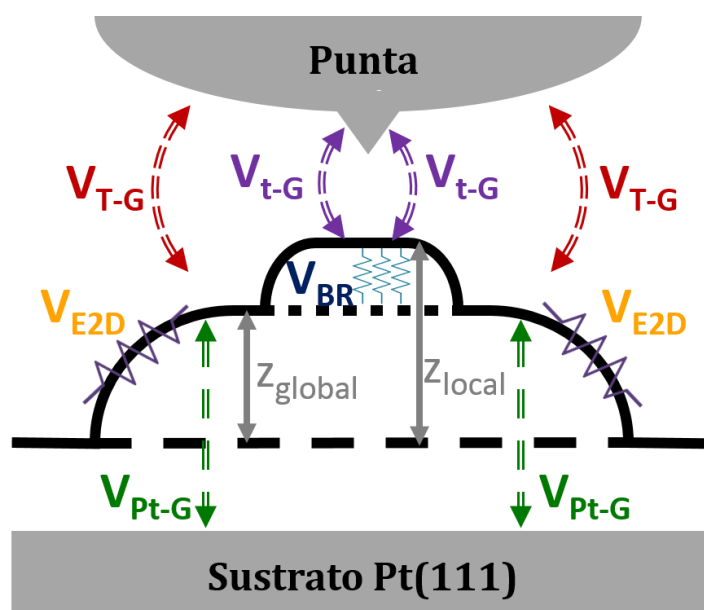


Figura 3.10 Diagrama del modelo multiescala. Diagrama del modelo multiescala empleado. En éste, se han marcado distintos potenciales efectivos correspondientes a: la interacción entre la nanopunta y el grafeno (V_{t-G}), la interacción de la macropunta con el grafeno (V_{T-G}) y la interacción del platino con el grafeno (V_{Pt-G}). El modelo parametriza las deformaciones globales en la lámina de grafeno a través del módulo de Young en dos dimensiones (V_{E2D}) y las deformaciones locales a través de la pretensión de la membrana de grafeno (V_{BR}). Las deformaciones globales y locales varían la distancia entre el grafeno y el sustrato de platino. Estas variaciones quedan recogidas por medio de las coordenadas z_{global} y z_{local} .

La [figura 3.10](#) muestra un diagrama del modelo empleado. Éste incluye potenciales efectivos para la interacción del grafeno con el ápice de la punta (V_{t-G}), con la punta macroscópica (V_{T-G}), con el sustrato de Pt (V_{Pt-G}) y además tiene en cuenta la respuesta mecánica de la lámina de grafeno a deformaciones fuera del plano (V_{E2D} y V_{BR}). La lámina de grafeno es dividida en dos regiones que permiten deformaciones locales y globales. El potencial empleado tiene la forma:

$$\begin{aligned} V(z_{global}, z_{local}, z_t) = & V_{t-G}(z_t - z_{local}) + A_1 V_{T-G}(z_T - z_{global}) \\ & + A_1 V_{Pt-G}^{global}(z_{global} - z_{Pt}) + V_{Pt-G}^{local}(z_{local} - z_{Pt}) \\ & + V_{BR}(z_{local} - z_{global}) + A_2 V_{E2D}(z_{global}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde las coordenadas z_{local} y z_{global} , ambas referidas respecto de la posición de la lámina de grafeno sin perturbar, recogen la coordenada z del área justo debajo del ápice de la punta y de la deformación global de la lámina de grafeno respectivamente. La coordenada z_{Pt} muestra la posición del sustrato de platino y se mantiene constante en el cálculo. V_{Pt-G}^{global} reúne la interacción global de van der Waals que existe entre la lámina de grafeno y el sustrato de platino, mientras que V_{Pt-G}^{local} se refiere a pequeñas modulaciones en esta interacción global debido al entorno químico local. Este modelo no tiene en cuenta posibles deformaciones de la punta. Los potenciales efectivos fueron parametrizados a través de cálculos DFT. Especial consideración merecen los dos últimos términos del potencial: V_{E2D} y V_{BR} , que describen la respuesta mecánica de la lámina de grafeno. Dado que el grafeno se comporta como una membrana bidimensional, estos potenciales deben de tener en cuenta el módulo de Young en dos dimensiones²⁹ y la rigidez flexional (*bending rigidity* en inglés). Sin embargo se ha de tener en cuenta que la interacción total dependerá del área deformada. Esto se ha considerado a través de los parámetros A_1 y A_2 elegidos para reproducir los valores hallados experimentalmente.

En la [figura 3.11a](#) se ha representado el potencial completo de la [ecuación 3.1](#) en función de las coordenadas z_{local} y z_{global} que agrupan las deformaciones locales y globales de la lámina de grafeno. El potencial completo se ha representado para diferentes distancias entre la punta y la muestra (t-G) referidas, también, a la distancia entre la punta y la posición relajada de la lámina de grafeno. En la [figura 3.11b](#) se presentan superpuestos los perfiles energéticos en función de la coordenada de reacción para las diferentes distancias punta-grafeno. Dicha coordenada de reacción corresponde con la trayectoria, en el espacio de fases, que une los dos

mínimos del sistema a través del camino de mínima energía. Como se observa en la [figura 3.11a](#), cuando la punta está lejos del grafeno ($> 6\text{\AA}$) el sistema muestra un solo mínimo (mínimo 1) que corresponde con la solución de equilibrio. Al acercar la punta las deformaciones locales y globales se incrementan. A una distancia punta-grafeno $\sim 5,5\text{\AA}$ aparece un segundo mínimo local (mínimo 2) en una posición $z_{\text{local}} \sim 2,6\text{\AA}$ (se debe recordar que la coordenada z_{local} es referida respecto de la lámina de grafeno sin alterar). Si se reduce aún más la distancia punta-grafeno ambos mínimos comienzan a convergir. Cuando $t\text{-G} \sim 3,5\text{\AA}$ ambos mínimos se alcanzan y no se observa barrera energética entre ellos. Al disminuir aún más la distancia punta-grafeno, ambos mínimos convergen y solo un mínimo aparece como solución energética del sistema.

Durante un ciclo de oscilación de la punta esta realiza un movimiento de acercamiento-alejamiento respecto de la superficie. Este movimiento de acercamiento-alejamiento puede mostrar diferencias en la interacción medida cuando el sistema presenta dos mínimos de energía como es el caso, dependiendo de si el máximo acercamiento de la punta durante el ciclo de oscilación ocurre o no después de la disminución de la barrera de potencial entre ambos mínimos que aparece a la distancia punta-grafeno = $3,5\text{\AA}$. En cualquier caso, cuando la punta se acerca debe seguir la primera solución del sistema como se ve en la [figura 3.11b](#), es decir, el sistema comienza en el mínimo 1.

Sin embargo, si la punta supera el punto $t\text{-G} = 3,5\text{\AA}$, el grafeno se adhiere a la punta y el sistema salta al segundo mínimo (mínimo 2) y continúa el camino de alejamiento acompañando la evolución de este mínimo. Cuando de nuevo la punta se aleja lo suficiente ($> 6\text{\AA}$), el coste energético de la deformación elástica del grafeno excede la energía de adhesión, la lámina de grafeno se despegue de la punta y regresa a su posición de equilibrio. La diferencia de energía entre las dos soluciones es de $\sim 0,8\text{eV}$, que corresponde con el valor de la disipación observada experimentalmente.

La evolución mostrada por el mínimo del sistema (mínimo 1) en función de las coordenadas z_{local} y z_{global} muestra una ligera deformación local respecto de una mayor deformación global, es decir, al adherirse la lámina de grafeno a la punta se producen más fácilmente deformaciones globales en este que deformaciones locales debido a la alta flexibilidad del grafeno.

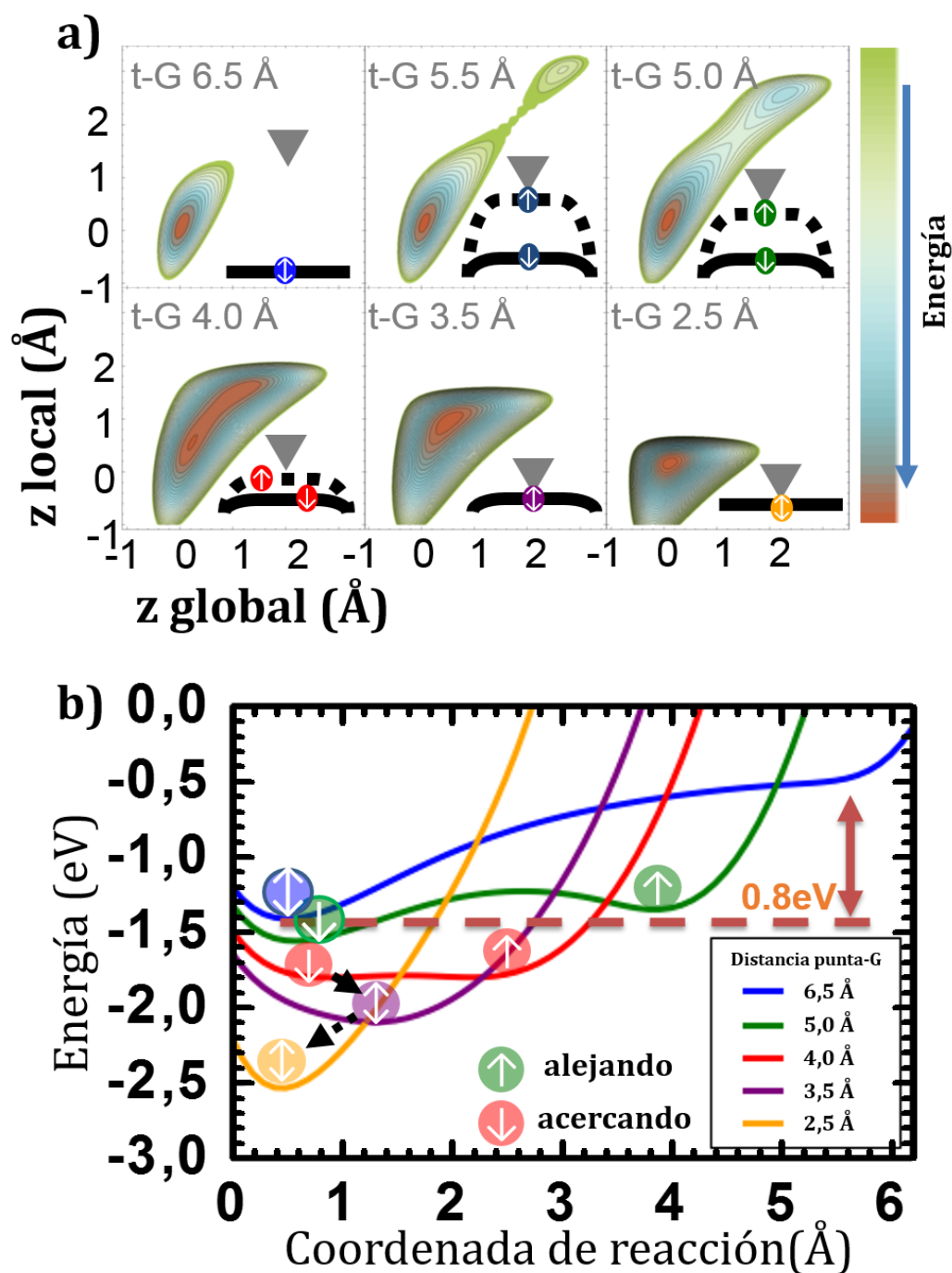


Figura 3.11 Respuesta energética del modelo multiescala. –a) Minimización del potencial de la ecuación 3.1 respecto de las deformaciones globales y locales para diferentes distancias entre punta y muestra. –b) Perfil de energía en función de la coordenada de reacción para diferentes distancias entre punta y grafeno. Para distancias mayores que 6\AA , el único mínimo del potencial (mínimo 1) sitúa la lámina de grafeno a $3,35\text{\AA}$ por encima del sustrato de platino. A una distancia intermedia el sistema muestra dos mínimos (mínimo 1 y mínimo 2) que corresponden con el grafeno adherido al sustrato o el grafeno adherido a la punta respectivamente. A distancia menores ($<3,5\text{\AA}$), se recupera la situación con un solo mínimo, con el grafeno deformado hacia el sustrato.

Con los resultados obtenidos del modelo multiescala es posible reconstruir las curvas de fuerza-distancia por medio de los gradientes que minimizan el potencial en función de z_{local} y z_{global} para las distintas distancias entre la punta y la lámina de grafeno. La [figura 3.12](#) muestra estas curvas representando tanto el alejamiento (líneas discontinuas) como el acercamiento (líneas continuas) de la punta. En 3.12a se representan, para su comparación, curvas de fuerza calculadas sobre un átomo de carbono y en el centro del anillo del grafeno. El modelo continúa mostrando la dependencia del contraste observado, presentando una interacción atractiva en la posición del átomo de carbono a grandes distancias y la inversión cuando se disminuye la distancia. En 3.12b se han representado dos curvas de fuerza calculadas sobre átomos de carbono en diferentes posiciones del moiré.

Cuando se analizan las curvas de acercamiento se comprueba que estas muestran ahora el contraste debido al moiré no solo en el régimen repulsivo sino que también se muestra como el AFM es sensible al entorno químico de los átomos de carbono en el régimen atractivo. Más aún, comparando 3.12a y 3.12b se observa que a grandes distancia el AFM no es capaz de resolver ni las posiciones atómicas del grafeno ni la modulación del moiré. Sin embargo, al decrecer la distancia, a la misma separación para la punta, se obtiene el contraste atómico, el contraste en el patrón de moiré y además disipación, esta última mostrada como el inicio de la histéresis en las curvas de fuerza.

Como valor añadido se comprueba que, durante el recorrido de alejamiento de la punta, mientras el grafeno está adherido a ésta, el grafeno se separa a una distancia sensiblemente diferente para las distintas posiciones dentro del moiré. Esta sutil diferencia es debida al distinto grado de interacción entre el grafeno y el metal debido a su entorno químico local, ya que durante el alejamiento los cálculos no muestran cambio en la distancia entre la punta y grafeno. En este caso se entiende que, mientras ocurre el alejamiento, localmente, el grafeno, adherido a la punta, se separa del sustrato de platino atendiendo a su respuesta elástica.

De este modo, las diferencias obtenidas en la interacción en las distintas posiciones dentro del moiré, mostradas como un patrón en las imágenes de topografía con AFM, reflejan el mapa de las propiedades mecánicas del sistema G/Pt(111) a escala atómica.

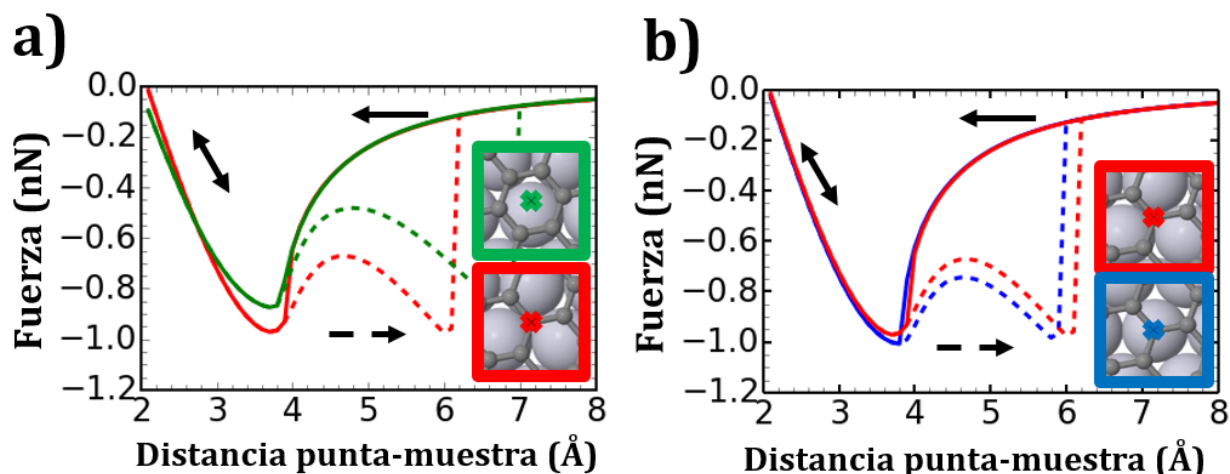


Figura 3.12 Curvas de fuerza distancia calculadas con el modelo multiescala. Las líneas continuas muestran la interacción acercando la punta hacia la superficie mientras que las líneas discontinuas muestran la interacción cuando la punta se aleja de la superficie. –a) El modelo predice la inversión de contraste observada experimentalmente. –b) Curvas de fuerza calculadas sobre átomos de carbono en diferentes posiciones dentro del moiré. Durante el acercamiento de la punta, el grafeno permanece adherido al sustrato. Sin embargo, durante la retracción de la punta, el grafeno se adhiere a ésta dando lugar a la disipación observada cuando la lámina de grafeno se despega de la punta. Los sutiles cambios de la constante elástica del grafeno a escala local son los responsables del contraste del moiré.

El modelo indica la aparición de histéresis en la espectroscopía de fuerzas debido a la adhesión del grafeno, cuando se compara el alejamiento con el acercamiento durante un ciclo de oscilación. Aunque no es posible experimentalmente separar el alejamiento del acercamiento durante el ciclo de oscilación, sí que se pueden realizar medidas en modo estático (la micropalanca no es excitada de ninguna forma) y adquirir curvas de acercamiento y alejamiento de la punta hacia la muestra. Dado que la única imposición que se hace en el modelo multiescala para este sistema es la utilización de puntas metálicas con gran radio de curvatura, basta con acercar una punta metálica gruesa lo suficiente a la superficie de grafeno para que este se adhiera. Motivados por la alta sensibilidad que demuestra la corriente túnel con la distancia punta-muestra, se ha procedido a realizar curvas experimentales de corriente túnel en función de la distancia en ciclos consecutivos de alejamiento y acercamiento.

En la [figura 3.13a](#) se presenta una imagen de topografía con resolución atómica del moiré 3×3 , del sistema G/Pt(111) obtenida en modo STM empleando una micropalanca con recubrimiento de platino, del mismo tipo que las empleadas para los experimentos de AFM

mostrados anteriormente. En 3.13b y c se han representado las curvas de corriente túnel adquiridas en función de la distancia con el sustrato, primero acercando la punta (negro) y después alejando ésta (rojo). Cuando la punta no se acerca lo suficiente a la muestra, como ocurre en la [figura 3.13b](#), no se obtienen valores muy altos para la corriente túnel y, más importante, las curvas de acercamiento-alejamiento solapan perfectamente y no muestran histéresis; por tanto, no hay adhesión del grafeno en la punta. Sin embargo, si la punta es acercada más a la superficie, como ocurre en la [figura 3.13c](#), se observa, no solo histéresis, sino que durante el alejamiento la corriente túnel no muestra una dependencia con la distancia típica.

La curva de alejamiento muestra una corriente túnel que decrece muy lentamente durante el alejamiento de la punta, como cabría esperar si la lámina de grafeno se ha adherido a la punta. Se puede observar, además, que esta histéresis en la corriente túnel ocurre durante una distancia de aproximadamente 3\AA , muy cerca de los $\sim 4\text{\AA}$ de recorrido de la punta que sugiere el modelo multiescala para que el grafeno se despegue de la punta.

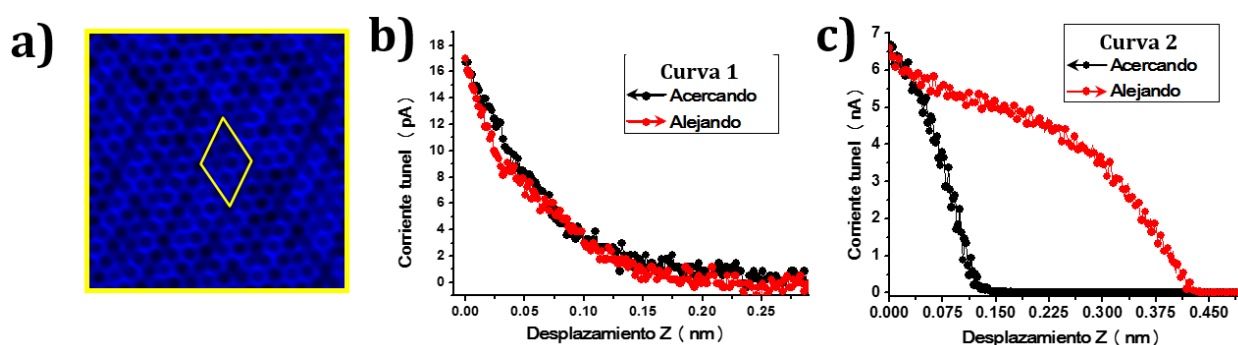


Figura 3.13 Observación de adhesión en STM. –a) Imagen topográfica de STM que muestra una zona de grafeno con el moiré 3×3 . –b) y c) Curvas de corriente túnel frente a distancia punta-muestra acercando la punta (negro) y alejando la punta (rojo) simulando el efecto de la oscilación de la punta de AFM. Cuando la punta se acerca muy poco al grafeno (1) las curvas de acercamiento y alejamiento coinciden. Cuando la punta se acerca mucho más al grafeno (2) aparece histéresis en las curvas de acercamiento y alejamiento. Ésta histéresis, originada por adhesión de la lámina de grafeno en la punta durante el recorrido de alejamiento de esta, es observada en las medidas de AFM mediante el canal de disipación.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se han expuesto los resultados obtenidos durante el estudio del contraste en la nanoescala para el sistema G/Pt(111) mediante AFM a 5K. A partir de los resultados experimentales obtenidos mediante el LT-ncAFM-UHV desarrollado en el transcurso de esta tesis, y en combinación con cálculos teóricos DFT y un modelo multiescala, las principales conclusiones que se pueden extraer son:

- Las medidas realizadas de AFM utilizando puntas metálicas con amplitudes de oscilación 10-20nm no sólo proporcionan imágenes con resolución atómica en G/Pt(111) sino que además muestran la capacidad del AFM de resolver las pequeñas modulaciones del moiré en un sistema muy plano donde la corrugación geométrica es inferior a 3pm.
- Se ha advertido una dependencia del contraste atómico en las imágenes de topografía con la distancia entre punta y muestra. Cuando la punta está lejos de la superficie se observa la simetría de panal de abeja característica de la estructura atómica del grafeno. Al decrecer la distancia, las imágenes revelan una simetría hexagonal con máximos en los centros de los anillos del grafeno. Aunque el contraste atómico depende de la distancia entre punta y muestra, el moiré permanece igual.
- Simultáneamente se han obtenido imágenes de disipación que muestran contraste a escala atómica. Aunque no se ha advertido ninguna dependencia del contraste en las imágenes de disipación con la distancia entre punta y muestra.
- Mapas 2D de Δf y de disipación obtenidos a 5K nos han permitido corresponder el inicio del contraste atómico en Δf con un salto abrupto en la disipación, la cual se asienta en un *plateau* con una energía de 0,8eV/ciclo.
- Simulaciones DFT suplementadas con interacciones de van der Waals confirman la interacción de una punta metálica reactiva con el grafeno y la dependencia del régimen de interacción con la distancia entre punta y muestra como causantes del contraste atómico y de la inversión de este.
- Un modelo multiescala diseñado para capturar las aportaciones de las deformaciones locales y globales en el grafeno apunta a la adhesión de la lámina de grafeno a la punta metálica como origen de la disipación.
- De este modo, el contraste obtenido del patrón de moiré es debido a las diferencias en la conformación de los átomos de carbono del grafeno con los átomos de platino del sustrato.

Éstas provocan variaciones átomo a átomo de la energía de interacción del grafeno con el platino que el AFM es capaz de capturar localmente.

Estas conclusiones, basadas en la naturaleza bidimensional del grafeno y en su débil interacción con el platino, pueden ser extendidas a otros sustratos y materiales bidimensionales.

3.5 Bibliografia.

1. Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature* **2012**, *490*, 192-200.
2. Wiesendanger, R. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications. (Cambridge University Press) **1994**.
3. Garcia, R.; Perez, R. Dynamic Atomic Force Microscopy Methods. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *47*, 197-301.
4. Morita, S. G., F. J. Wiesendanger, R. Noncontact Atomic Force Microscopy, Volume 2. Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2009**.
5. Orisaka, S.; Minobe, T.; Uchihashi, T.; Sugawara, Y.; Morita, S. The Atomic Resolution Imaging of Metallic Ag(111) Surface by Noncontact Atomic Force Microscope. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *140*, 243-246.
6. Sugimoto, Y.; Pou, P.; Abe, M.; Jelinek, P.; Perez, R.; Morita, S.; Custance, O. Chemical Identification of Individual Surface Atoms by Atomic Force Microscopy. *Nature* **2007**, *446*, 64-67.
7. Stetsovych, O.; Todorovic, M.; Shimizu, T. K.; Moreno, C.; Ryan, J. W.; Leon, C. P.; Sagisaka, K.; Palomares, E.; Matolin, V.; Fujita, D., et al. Atomic Species Identification at the (101) Anatase Surface by Simultaneous Scanning Tunnelling and Atomic Force Microscopy. *Nat. Commun* 2015, 6.
8. Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science* **2009**, *325*, 1110-1114.
9. Perez, R.; Stich, I.; Payne, M. C.; Terakura, K. Surface-Tip Interactions in Noncontact Atomic-Force Microscopy on Reactive Surfaces: Si(111). *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 10835-10849.
10. Allers, W.; Schwarz, A.; Schwarz, U. D.; Wiesendanger, R. Dynamic Scanning Force Microscopy at Low Temperatures on a van der Waals Surface: graphite (0001). *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *140*, 247-252.
11. Holscher, H.; Schwarz, A.; Allers, W.; Schwarz, U. D.; Wiesendanger, R. Quantitative Analysis of Dynamic-Force-Spectroscopy Data on Graphite(0001) in the Contact and Noncontact Regimes. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 12678-12681.
12. Hembacher, S.; Giessibl, F. J.; Mannhart, J.; Quate, C. F. Revealing the Hidden Atom in Graphite by Low-Temperature Atomic Force Microscopy. *P Natl Acad Sci USA* **2003**, *100*, 12539-12542.
13. Kawai, S.; Kawakatsu, H. Surface-Relaxation-Induced Giant Corrugation on Graphite (0001). *Phys. Rev. B* **2009**, 79.

14. Kawai, S.; Glatzel, T.; Koch, S.; Such, B.; Baratoff, A.; Meyer, E. Ultrasensitive Detection of Lateral Atomic-Scale Interactions on Graphite (0001) Via Bimodal Dynamic Force Measurements. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*.
15. Ashino, M.; Schwarz, A.; Behnke, T.; Wiesendanger, R. Atomic-Resolution Dynamic Force Microscopy and Spectroscopy of a Single-Walled Carbon Nanotube: Characterization of Interatomic van der Waals Forces. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*.
16. Boneschanscher, M. P.; van der Lit, J.; Sun, Z. X.; Swart, I.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D. Quantitative Atomic Resolution Force Imaging on Epitaxial Graphene with Reactive and Nonreactive AFM Probes. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10216-10221.
17. van der Lit, J.; Boneschanscher, M. P.; Vanmaekelbergh, D.; Ijas, M.; Uppstu, A.; Ervasti, M.; Harju, A.; Liljeroth, P.; Swart, I. Suppression of Electron-Vibron Coupling in Graphene Nanoribbons Contacted via a Single Atom. *Nat. Commun* **2013**, *4*.
18. Ondracek, M.; Pou, P.; Rozsival, V.; Gonzalez, C.; Jelinek, P.; Perez, R. Forces and Currents in Carbon Nanostructures: Are We Imaging Atoms? *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*.
19. Wintterlin, J.; Bocquet, M. L. Graphene on Metal Surfaces. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1841-1852.
20. Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X. F.; Park, J. S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. I., et al. Roll-to-Roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 574-578.
21. Preobrajenski, A. B.; Ng, M. L.; Vinogradov, A. S.; Martensson, N. Controlling Graphene Corrugation on Lattice-Mismatched Substrates. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*.
22. Giovannetti, G.; Khomyakov, P. A.; Brocks, G.; Karpan, V. M.; van den Brink, J.; Kelly, P. J. Doping Graphene with Metal Contacts. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*.
23. Wang, B.; Caffio, M.; Bromley, C.; Fruchtl, H.; Schaub, R. Coupling Epitaxy, Chemical Bonding, and Work Function at the Local Scale in Transition Metal-Supported Graphene. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5773-5782.
24. Martín-Recio, A.; Romero-Muñiz, C.; Martínez-Galera, A. J.; Pou, P.; Pérez, R.; Gómez-Rodríguez, J. M. Tug-of-war Between Corrugation and Binding Energy: Revealing the Formation of Multiple Moiré Patterns on a Strongly Interacting Graphene–Metal System. *Nanoscale* **2015**, *7*, 11300-11309.
25. Borca, B.; Barja, S.; Garnica, M.; Minniti, M.; Politano, A.; Rodriguez-Garcia, J. M.; Hinarejos, J. J.; Farias, D.; de Parga, A. L. V.; Miranda, R. Electronic and Geometric Corrugation of Periodically Rippled, Self-Nanostructured Graphene Epitaxially Grown on Ru(0001). *New. J. Phys.* **2010**, *12*.

26. Pletikosic, I.; Kralj, M.; Pervan, P.; Brako, R.; Coraux, J.; N'Diaye, A. T.; Busse, C.; Michely, T. Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir(111). *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*.
27. Ugeda, M. M.; Fernandez-Torre, D.; Brihuega, I.; Pou, P.; Martinez-Galera, A. J.; Perez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M. Point Defects on Graphene on Metals. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*.
28. Sutter, P.; Sadowski, J. T.; Sutter, E. Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*.
29. Lee, C.; Wei, X. D.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321*, 385-388.
30. Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109-162.
31. Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **2008**, *320*, 1308-1308.
32. Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W. Z.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902-907.
33. Enachescu, M.; Schleef, D.; Ogletree, D. F.; Salmeron, M. Integration of Point-Contact Microscopy and Atomic-Force Microscopy: Application to Characterization of Graphite/Pt(111). *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 16913-16919.
34. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
35. Landman, U.; Luedtke, W. D.; Burnham, N. A.; Colton, R. J. Atomistic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Nanoindentation, and Fracture. *Science* **1990**, *248*, 454-461.
36. Herden, T.; Ternes, M.; Kern, K. Lateral and Vertical Stiffness of the Epitaxial h-BN Monolayer on Rh(111). *Nano Letters* **2014**, *14*, 3623-3627.
37. Koch, S.; Stradi, D.; Gnecco, E.; Barja, S.; Kawai, S.; Diaz, C.; Alcamí, M.; Martin, F.; de Parga, A. L. V.; Miranda, R., et al. Elastic Response of Graphene Nanodomains. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2927-2934.
38. Zhang, D. B.; Akatyeva, E.; Dumitrica, T. Bending Ultrathin Graphene at the Margins of Continuum Mechanics. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*.
39. Mayorov, A. S.; Gorbachev, R. V.; Morozov, S. V.; Britnell, L.; Jalil, R.; Ponomarenko, L. A.; Blake, P.; Novoselov, K. S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T., et al. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Letters* **2011**, *11*, 2396-2399.

40. Balandin, A. A. Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials. *Nature Materials* **2011**, *10*, 569-581.
41. Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters* **2008**, *8*, 2458-2462.
42. Moser, J.; Barreiro, A.; Bachtold, A. Current-induced Cleaning of Graphene. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*.
43. Gomez-Navarro, C.; Burghard, M.; Kern, K. Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets. *Nano Letters* **2008**, *8*, 2045-2049.
44. Elias, D. C.; Nair, R. R.; Mohiuddin, T. M. G.; Morozov, S. V.; Blake, P.; Halsall, M. P.; Ferrari, A. C.; Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K., et al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* **2009**, *323*, 610-613.
45. Loh, K. P.; Bao, Q. L.; Ang, P. K.; Yang, J. X. The chemistry of graphene. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2277-2289.
46. Nair, R. R.; Ren, W. C.; Jalil, R.; Riaz, I.; Kravets, V. G.; Britnell, L.; Blake, P.; Schedin, F.; Mayorov, A. S.; Yuan, S. J., et al. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small* **2010**, *6*, 2877-2884.
47. de Parga, A. L. V.; Calleja, F.; Borca, B.; Passeggi, M. C. G.; Hinarejos, J. J.; Guinea, F.; Miranda, R. Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*.
48. Fogler, M. M.; Neto, A. H. C.; Guinea, F. Effect of External Conditions on the Structure of Scrolled Graphene Edges. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*.
49. Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. The Structure of Suspended Graphene Sheets. *Nature* **2007**, *446*, 60-63.
50. Batzill, M. The surface science of graphene: Metal Interfaces, CVD Synthesis, Nanoribbons, Chemical Modifications, and Defects. *Surf. Sci. Rep.* **2012**, *67*, 83-115.
51. Martinez-Galera, A. J.; Brihuega, I.; Gomez-Rodriguez, J. M. Ethylene Irradiation: A New Route to Grow Graphene on Low Reactivity Metals. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3576-3580.
52. Gruneis, A.; Vyalikh, D. V. Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*.

53. Land, T. A.; Michely, T.; Behm, R. J.; Hemminger, J. C.; Comsa, G. STM Investigation of Single Layer Graphite Structures Produced on Pt(111) by Hydrocarbon Decomposition. *Surf. Sci.* **1992**, *264*, 261-270.
54. Merino, P.; Svec, M.; Pinardi, A. L.; Otero, G.; Martin-Gago, J. A. Strain-Driven Moire Superstructures of Epitaxial Graphene on Transition Metal Surfaces. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5627-5634.
55. Castelain, M.; Martinez, G.; Merino, P.; Martin-Gago, J. A.; Segura, J. L.; Ellis, G.; Salavagione, H. J. Graphene Functionalisation with a Conjugated Poly(fluorene) by Click Coupling: Striking Electronic Properties in Solution. *Chem-Eur J* **2012**, *18*, 4965-4973.
56. Ozaki, T. Variationally Optimized Atomic Orbitals for Large-Scale Electronic Structures. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*.
57. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
58. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate ab initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*.
59. Loppacher, C.; Bennewitz, R.; Pfeiffer, O.; Guggisberg, M.; Bammerlin, M.; Schar, S.; Barwich, V.; Baratoff, A.; Meyer, E. Experimental Aspects of Dissipation Force Microscopy. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 13674-13679.
60. Oyabu, N.; Pou, P.; Sugimoto, Y.; Jelinek, P.; Abe, M.; Morita, S.; Perez, R.; Custance, O. Single Atomic Contact Adhesion and Dissipation in Dynamic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 4.
61. Kantorovich, L. N.; Trevethan, T. General Theory of Microscopic Dynamical Response in Surface Probe Microscopy: From Imaging to Dissipation. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 4.
62. N'Diaye, A. T.; van Gastel, R.; Martinez-Galera, A. J.; Coraux, J.; Hattab, H.; Wall, D.; zu Heringdorf, F. J. M.; Horn-von Hoegen, M.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Poelsema, B.; Busse, C.; Michely, T. In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene. *New. J. Phys.* **2009**, *11*, 113056.

4. Resolución sub-molecular con ncAFM: 1,3,5-triacina/G/Pt(111).

En los últimos años, el AFM ha mostrado una extraordinaria resolución cuando ha sido empleado en el estudio de moléculas orgánicas, resolviendo la estructura atómica de éstas cuando la punta se sitúa lo suficientemente cerca de la molécula como para explorar el régimen repulsivo de fuerzas.

En el presente capítulo se mostrarán los resultados de emplear el AFM de 5K al estudio de moléculas de 1,3,5-triacina adsorbidas en la superficie de G/Pt(111), caracterizada en el capítulo anterior. Estos resultados indican que el AFM es capaz de resolver 3 características sub-moleculares, en cada una de estas moléculas, en el régimen de fuerzas atractivas. También se mostrará mediante un modelo geométrico, cómo el AFM es capaz de obtener esta resolución sin precedentes.

4.1 Introducción.

Como se ha mostrado en el anterior capítulo, el AFM, operado en modo FM¹, es capaz de resolver la estructura geométrica de las superficies por medio de interacciones atractivas y repulsivas entre el ápice de la punta y los átomos más superficiales del sustrato², atendiendo a la dependencia que muestra el contraste con el cambio de régimen de interacción. En los últimos años, el AFM ha emergido como una herramienta fundamental para la caracterización de moléculas individuales basadas en anillos de carbono, siendo capaz de resolver, detalladamente, la estructura atómica de estas^{3, 4}, además de permitir inspeccionar el orden de enlace dentro de moléculas orgánicas⁵, mapear enlaces intermoleculares en ensamblajes moleculares⁶⁻⁸ e, incluso, registrar los estados geométricos de reacciones químicas en moléculas^{9, 10}. Estos resultados se han visto acompañados por recientes avances también en STM, que han permitido la adquisición de imágenes con alta resolución que muestran la estructura atómica de moléculas^{11, 12}.

Cuando el AFM es empleado en la caracterización de moléculas adsorbidas en una superficie, el contraste superlativo que otorga la resolución intramolecular aparece para reducidas distancias entre punta y muestra gracias a la capacidad del AFM para explorar los regímenes de interacción atractiva y de interacción repulsiva^{3, 7}. De este modo, a pequeñas distancias, donde la repulsión de Pauli gobierna el régimen de interacciones, la punta del AFM es capaz de seguir la interacción repulsiva de corto alcance producida por los átomos que forman la estructura molecular, mapeando la distribución del potencial energético producido por ésta^{13, 14}. Así, las imágenes de AFM reproducen la estructura geométrica de la molécula investigada, exhibiendo las posiciones de los anillos de carbono dentro de ésta^{15, 16}.

Sin embargo, la obtención de imágenes de AFM en moléculas en el régimen de interacción repulsivo requiere, al menos, el cumplimiento de los siguientes requisitos: i) el ápice de la punta debe de estar caracterizado por una especie atómica de naturaleza inerte, como pueden ser una punta terminada en una molécula de monóxido de carbono (CO) o terminada en algún átomo de la familia de los gases nobles (por ejemplo Xe); y ii) que la molécula bajo análisis esté fuertemente enlazada con el sustrato de modo que se eviten posibles manipulaciones indeseadas durante el proceso de obtención de imágenes. Esto es, la interacción entre la molécula y el sustrato debe de ser mayor que las fuerzas producidas por la punta en la molécula cuando se explora tanto el régimen atractivo como el repulsivo. Por este motivo se

requiere que, previamente a la obtención de imágenes con resolución intramolecular, el ápice de la punta sea funcionalizado, intencionadamente³ o no¹⁷. El uso de puntas que muestren una terminación de naturaleza reactiva (como puntas metálicas o puntas de silicio) puede producir grandes fuerzas atractivas en la molécula resultando en desplazamientos laterales¹⁸ y verticales¹⁹ e incluso pequeñas deformaciones²⁰ de ésta, obstaculizando la obtención de imágenes de forma estable.

Cuando una molécula se encuentra eléctricamente desacoplada de su entorno, es posible registrar mediante AFM la distribución de cargas empleando microscopía de sonda Kelvin²¹ (KPFM, *Kelvin Probe Force Microscopy*), aún utilizando puntas reactivas y en el régimen de fuerzas atractivas. Esta técnica consiste en adquirir la distribución espacial de la CPD localmente²² (LCPD), observando las variaciones relativas en las distintas posiciones de la molécula. Este tipo de medidas, con una gran resolución espacial, permite obtener la distribución neta de las cargas en la molécula a escala sub-molecular. No obstante, no es posible discriminar la naturaleza de éstas²³ excepto si se emplean puntas no reactivas en el régimen repulsivo de fuerzas²¹.

A pesar de la enorme capacidad que demuestra el AFM para el estudio de moléculas orgánicas, la obtención de imágenes topográficas mostrando contraste sub-molecular en el régimen atractivo de fuerzas supone aún un desafío a día de hoy. La relevancia de este tipo de medidas se debe, entre otros motivos, a la posibilidad, demostrada por el AFM, de realizar identificación atómica en superficies²⁴ mediante la comparación directa de la máxima interacción atractiva medida sobre distintas entidades atómicas. La obtención de resolución intramolecular en el régimen atractivo de fuerzas abre una nueva ruta para identificar y distinguir especies atómicas en la estructura molecular. Una completa identificación atómica en moléculas con AFM requiere, por tanto, de la utilización de puntas reactivas.

En este capítulo se enseñarán resultados que muestran la capacidad del AFM para obtener imágenes con resolución sub-molecular en el régimen de fuerzas atractivas al estudiar moléculas orgánicas basadas en carbono, adsorbidas en una configuración plana, en sustratos poco reactivos y sin necesidad de un riguroso procedimiento para funcionalizar la punta. Imágenes de topografía de AFM con resolución sub-molecular, obtenidas en islas bien ordenadas de la molécula 1,3,5-triacina sobre un sustrato de G/Pt(111), muestran claramente cómo la punta del AFM resuelve tres lóbulos por molécula, característicos de la simetría 3 que presenta la estructura atómica de la molécula. De acuerdo con cálculos del potencial

electrostático para la molécula aislada, se propone la asociación de estos tres lóbulos con la distribución de electrones en esta. Más concretamente, estos tres lóbulos podrían estar relacionados con el exceso de electrones que aparece en las posiciones de los tres átomos de nitrógeno en la molécula eléctricamente aislada. La espectroscopía de fuerzas manifiesta notables diferencias entre estos tres lóbulos que pueden ser interpretados, en el contexto de modelos geométricos para la interacción punta-molécula, como debidos a la simetría que presenta una molécula adsorbida verticalmente en la punta.

4.2 Una introducción a la molécula 1,3,5-triacina.

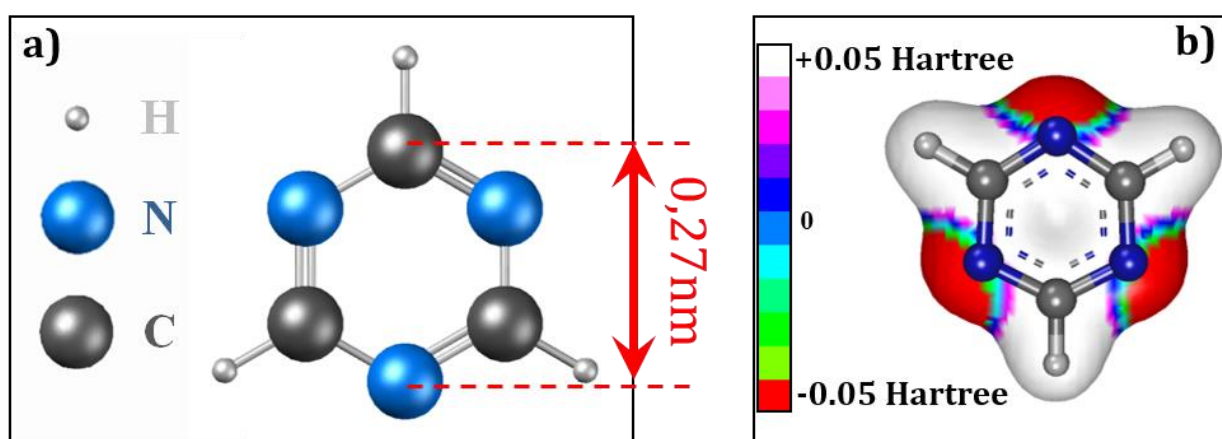


Figura 4.1 **1,3,5-triacina** –a) Esquema de la estructura atómica de la 1,3,5-triacina. –b) Mapa de densidad de potencial electrostático obtenido mediante el software Arguslab a partir del método semiempírico Austin Model1²⁵.

La 1,3,5-triacina, también referida como s-triacina, es una molécula orgánica heterocíclica con la formula química $C_3H_3N_3$. Su estructura está relacionada con el benceno, con tres grupos metinos ($=CH-$) reemplazados por átomos de nitrógeno (N) dispuestos alternativamente en el anillo molecular. La molécula 1,3,5-triacina, mostrada esquemáticamente en la [figura 4.1a](#), exhibe una configuración plana con simetría 3. Dicha simetría 3 está reflejada en el mapa de la distribución del potencial electrostático (ESP) calculado, por el autor de la presente tesis, utilizando el software de libre acceso ArgusLab²⁶ y expuesto en la [figura 4.1b](#). El ESP

representa la distribución de la densidad electrónica de la molécula aislada en fase gas, mostrando un exceso de carga electrónica (en rojo en el mapa ESP) alrededor de los átomos de nitrógeno de la molécula, debido a la localización del par solitario del nitrógeno. En cambio, tanto las posiciones de los grupos C-H como el interior del anillo bencénico muestran un valor positivo en el mapa ESP (en blanco en la [figura 4.1b](#)), representativo de las regiones pobres de electrones en buen acuerdo con cálculos previos del potencial electrostático molecular²⁷.

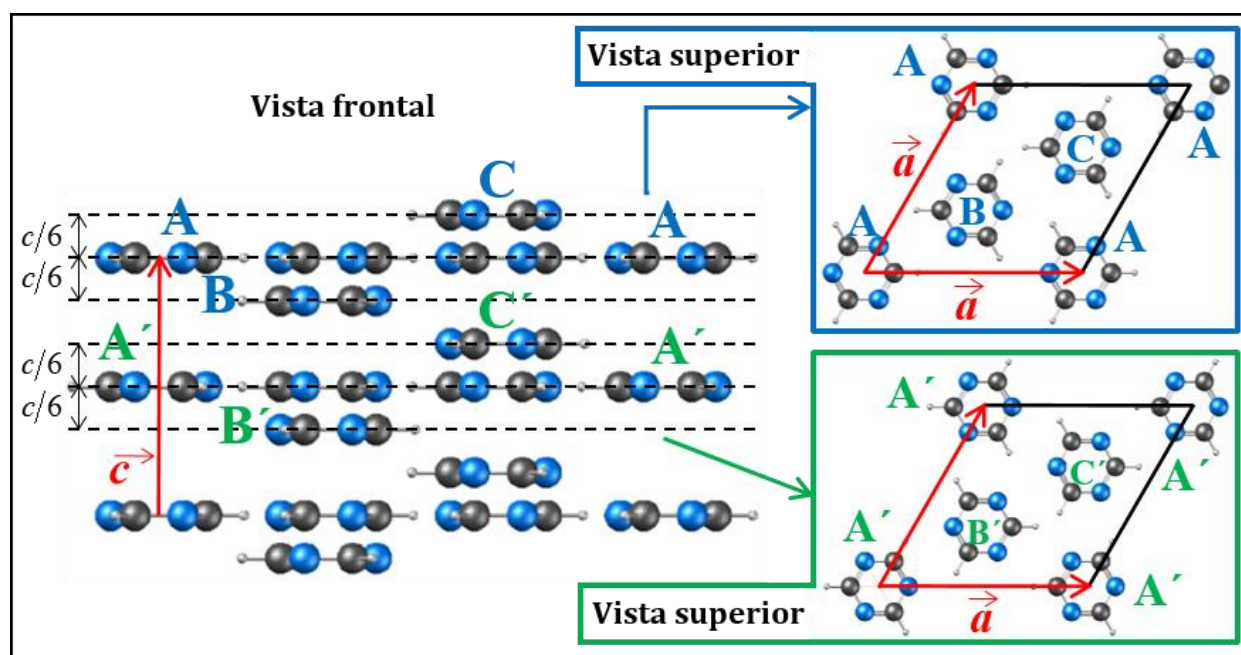


Figura 4.2 Estructura cristalina de la 1,3,5-triacina -Representación esquemática de la estructura del cristal de 1,3,5-triacina para la fase de temperatura ambiente. En ella pueden observarse detalladamente los dos grupos de tres moléculas que componen la celda del cristal. Figura extraída de la tesis doctoral del doctor Antonio Javier Martínez-Galera⁴⁹.

Esta molécula cristaliza, a presión y temperatura ambiente, en un sistema trigonal con una celda unidad de tipo hexagonal donde $a = 9.647\text{\AA}$ y $c = 7.281\text{\AA}$, como se muestra en la [figura 4.2](#). Esta estructura, determinada inicialmente por Wheatley²⁸ en 1955 y refinada por Coppens²⁹ en 1967 muestra una celda unidad formada por 6 moléculas planas. A lo largo del eje c se encuentran dos tipos de subestructuras hexagonales separadas por una distancia $c/2$, constituidos por 3 moléculas y diferenciadas entre sí por la orientación relativa de las moléculas. Cada molécula aparece rotada 60° en el plano para cada una de las dos subestructuras. Estas dos subestructuras, ordenadas con una base hexagonal, están

constituidas por la disposición de una molécula en el vértice de la celda y otras dos desplazadas $c/6$ y $-c/6$ respectivamente y a lo largo del eje c . La estructura cristalina queda estabilizada mediante la formación de enlaces $C-H\cdots N$ de $2,62\text{\AA}$ de longitud entre moléculas próximas.

La triacina aparece en tres formas isoméricas, siendo la 1,3,5-triacina la más común. Del mismo modo que ocurre con las piridinas (C_5H_5N), la triacina forma un sistema conjugado de electrones π deslocalizados en el anillo, originados por el enlace de los orbitales p del carbono y del nitrógeno. En contraste con la molécula de benceno, ésta no muestra una distribución uniforme de la densidad electrónica sobre el anillo, debido al par solitario del nitrógeno. La localización electrónica en la triacina se refleja en una ligera disminución en la longitud de los enlaces en el anillo, desde los 139pm del enlace $C-C$ en benceno hasta los 138pm del enlace $C-N$ en 1,3,5-triacina³⁰. Todos los átomos del anillo muestran una hibridación sp^2 . Cada átomo de N “dona” 3 electrones a la estructura de la molécula, quedando el par solitario localizado en un orbital sp^2 proyectado en el plano y hacia el exterior de la molécula. Este par solitario juega un importante papel en la adsorción de este tipo de moléculas en sustratos al aparecer una competición entre éstos y los orbitales π del anillo molecular. Cuando la contribución en la interacción molécula-sustrato es mediada por los orbitales π , las moléculas tienden a adsorberse en una configuración plana en el sustrato. En cambio, cuando el par solitario es el responsable de la interacción, las moléculas se adsorben inclinadas en el sustrato, favoreciendo la interacción de uno de los nitrógenos con la superficie. Este comportamiento ha incentivado una gran cantidad de estudios sobre el carácter de la adsorción de azabencenos en sustratos mediante diferentes técnicas³¹⁻⁴⁰. En particular, el autor de la presente tesis doctoral ha participado activamente en el estudio de la adsorción de 1,3,5-triacina en la superficie de un metal noble, como es la superficie de cobre en la orientación (111)⁴⁰. En el sustrato de $Cu(111)$, con reactividad moderada, se ha observado que la 1,3,5-triacina presenta diferentes geometrías de adsorción en un intervalo de temperaturas entre 160K y 210K , mostrando tres fases diferentes de ordenamiento dependiendo de la temperatura de adsorción, identificadas por medio de medidas de STM de temperatura variable (VT-STM). A bajas temperaturas ($\sim 170\text{K}$), se encontraron dos fases diferentes dependiendo de la densidad molecular. Estas fases, llamadas *herringbone* y fase margarita, muestran, además, grandes tamaños de la celda unidad de $1,5\text{nm} \times 2,6\text{nm}$ y $1,6\text{nm} \times 1,6\text{nm}$, con 12 y 13 moléculas por celda respectivamente. A mayores temperaturas ($\sim 200\text{K}$), cercanas al límite superior de la temperatura de desorción, se ha encontrado una fase 3×3

con una sola molécula por celda unidad. En las imágenes de topografía de VT-STM, mostradas en la [figura 4.3](#), junto con modelos estructurales para cada fase, se han podido identificar diferentes geometrías de adsorción para la 1,3,5-triacina. Mientras que en la fase 3×3 todas las moléculas se adsorben planas respecto de la superficie del sustrato, las fases *margarita* y *herringbone* presentan moléculas con diferentes inclinaciones respecto del sustrato dentro de la celda unidad (60° , 80° y 90°), debido a la competición en la interacción molécula-sustrato entre el par solitario del nitrógeno y los orbitales π del anillo molecular. A bajas temperaturas, donde la movilidad de las moléculas en la superficie es reducida, las moléculas tienden a quedar adsorbidas mediante la interacción con el par solitario. Sin embargo, a mayores temperaturas la mayor movilidad de las moléculas favorece la interacción de los orbitales π .

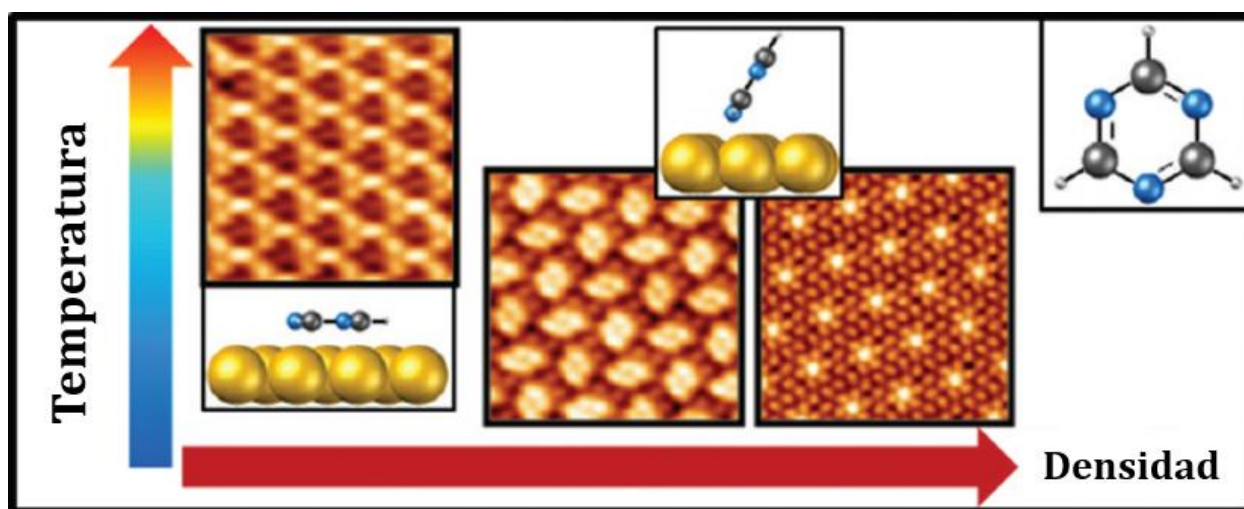


Figura 4.3 Adsorción de 1,3,5-triacina en Cu(111) –Resumen gráfico de las 3 fases ordenadas de la 1,3,5-triacina en Cu(111). A mayor temperatura la molécula se adsorbe plana en el sustrato. Sin embargo, las fases de baja temperatura muestran inclinaciones de la molécula respecto al plano superficial. Figura adaptada de la referencia 40.

Por esto, la 1,3,5-triacina representa un sistema simple formado principalmente por dos especies atómicas (sin tener en cuenta los hidrógenos) bien diferenciadas por su características electrónicas aunque no tanto estructuralmente. Por este motivo la 1,3,5-triacina emerge como una molécula modelo para el estudio fundamental y la caracterización e identificación a escala atómica de moléculas mediante AFM.

4.3 Contraste en 1,3,5-triacina/G/Pt(111) mediante ncAFM.

La pasividad química que muestra la superficie de grafeno lo convierte en un sistema ideal para el estudio fundamental de moléculas mediante STM y AFM. La débil interacción que muestra la superficie de grafeno es reflejada por las propiedades estructurales y electrónicas de las moléculas adsorbidas en esta. Generalmente, las moléculas adsorbidas en grafeno muestran estructuras ordenadas similares a sus estructuras cristalinas⁴¹, conservando su ordenamiento de forma continua incluso sobre defectos presentes en la superficie de grafeno como, por ejemplo, escalones. Estudios previos han mostrado cómo moléculas adsorbidas en grafeno epitaxial sobre Pt(111), como la molécula de 3,4,9,10-perileno tetracarboxil dianhídrido ($C_{24}O_6H_8$), conocida como PTCDA, mantienen casi intactas sus propiedades electrónicas⁴², reflejando la débil interacción entre molécula y sustrato.

4.3.1 Procedimiento experimental.

El crecimiento de la capa de grafeno sobre la superficie de Pt(111) se realizó por CVD de baja presión en UHV (*in situ*) mediante el procedimiento explicado en detalle en el capítulo 3.

Un estudio publicado del crecimiento de 1,3,5-triacina en el sustrato G/Pt(111) muestra islas ordenadas de moléculas para temperaturas de muestra entre 40-100K⁴³. Partiendo del procedimiento empleado en este trabajo publicado, la exposición de la superficie de G/Pt(111) a temperaturas inferiores a 100K se realiza íntegramente en la campana del LT-ncAFM descrita en el capítulo 2. La 1,3,5-triacina forma una estructura cristalina en condiciones normales; sin embargo, sublima en UHV. Por este motivo, las moléculas de triacina son contenidas en una ampolla comercial de vidrio separada de la campana de UHV mediante una válvula de fugas.

Previamente a la exposición, la ampolla de vidrio fue sometida a una limpieza cíclica conocida como *freeze-pump-thaw* con el objetivo de eliminar posible contaminación residual. Según este método, la ampolla de vidrio es enfriada mediante nitrógeno líquido para disminuir la presión de vapor de 1,3,5-triacina. A continuación, por medio de una segunda válvula, se hace vacío en la ampolla empleando la bomba turbomolecular a través de un tubo flexible de acero inoxidable mientras, poco a poco, se deja que la ampolla alcance la temperatura ambiente. De este modo se bombea el interior de la ampolla eliminando su contaminación residual. Al cabo

de cierto tiempo se cierra la válvula de fugas y, de nuevo, se vuelve a enfriar la ampolla para comenzar con un nuevo ciclo de limpieza. Tras varios ciclos de limpieza se comprueba la integridad de la molécula mediante espectrometría de masa, empleando un cuadrupolo situado en la campana del LT-ncAFM.

Una vez terminado el proceso de limpieza de la ampolla, se da comienzo al crecimiento de islas ordenadas de 1,3,5-triacina en G/Pt(111). Inicialmente la muestra, a una temperatura de 5K, es expuesta a la 1,3,5-triacina del siguiente modo: con la válvula de fugas de UHV, que separa la ampolla de triacina, abierta, se estabiliza la presión en la campana del LT-ncAFM, típicamente a 1×10^{-8} Torr. Entonces, se abre una de las aperturas móviles en los escudos antirradiación durante unos minutos. Durante este tiempo, la temperatura de la muestra se incrementa desde 5K hasta aproximadamente 25K, temperatura ligeramente inferior al límite de difusión de las moléculas en el sustrato⁴³. Con la finalidad de favorecer la movilidad superficial que nos permita obtener islas ordenadas de moléculas, se procede a calentar la muestra desacoplándola ligeramente del microscopio durante unos segundos. De esta forma se ha estimado (comparando con estudios previos⁴³) que la muestra alcanza temperaturas de entre 100-150K.

Para la realización de estas medidas se han empleado micropalancas comerciales con puntas de silicio (NCLR Nanosensors; frecuencia de resonancia ~ 170 KHz y constante elástica $k \sim 40$ N/m). Previamente a su utilización, estas puntas han sido sometidas a bombardeo con iones de argón con una energía cinética de 0,6 keV, ajustando la corriente y tiempo de bombardeo para cada conjunto de puntas, con la finalidad de eliminar impurezas en la superficie de las mismas.

4.3.2 Resolución sub-molecular en 1,3,5-triacina/G/Pt(111) mediante ncAFM.

El procedimiento descrito en la sección anterior tiene como resultado la formación de grandes islas ordenadas de 1,3,5-triacina en G/Pt(111).

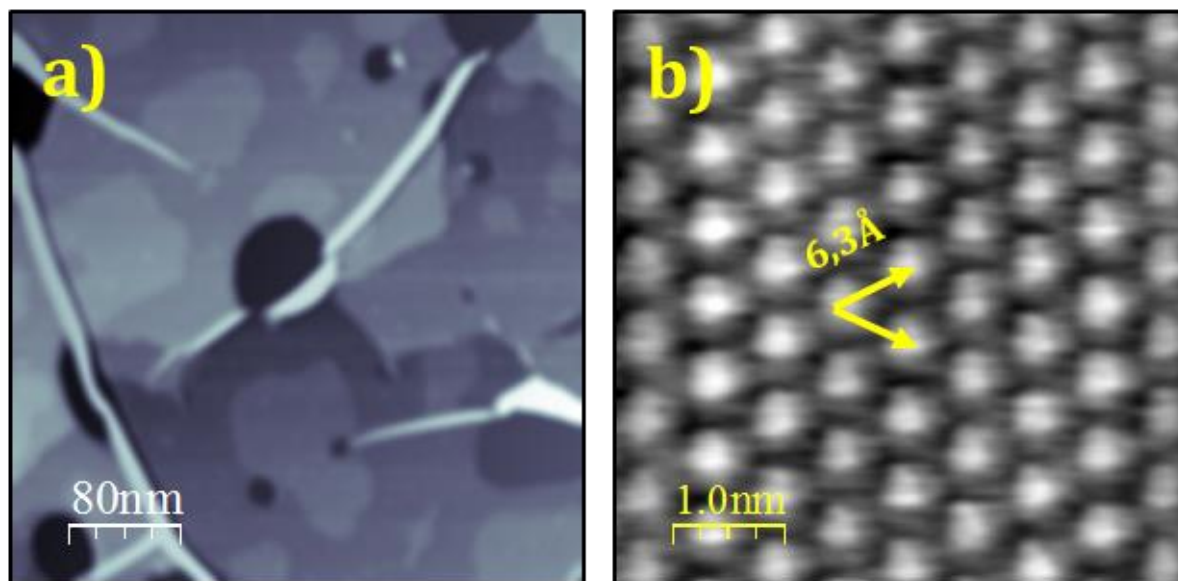
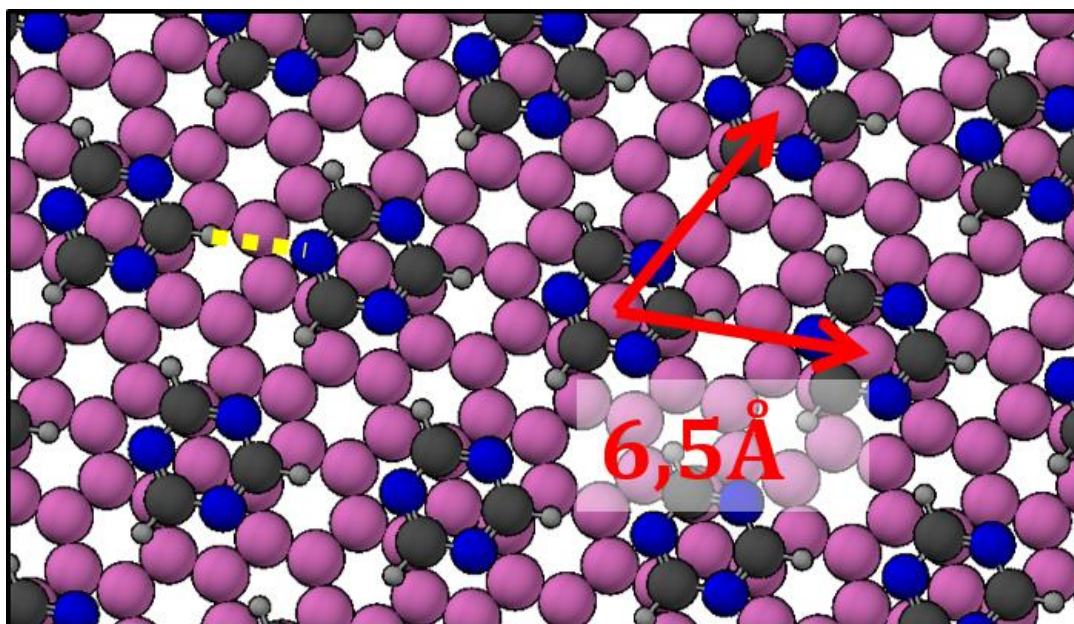


Figura 4.4 1,3,5-triacina en G/Pt(111). –a) Imagen de topografía que muestra una zona amplia de $400\text{nm} \times 400\text{nm}$ de G/Pt(111) donde se distinguen varias islas de gran tamaño de 1,3,5-triacina ($\Delta f = -1,5\text{Hz}$; $A = 11,6\text{nm}$). –b) Imagen de una isla de 1,3,5-triacina mostrando la estructura ordenada de las moléculas ($\Delta f = -36,8\text{Hz}$; $A = 12,3\text{nm}$).

En la [figura 4.4a](#) se expone una imagen de topografía de AFM que muestra varias de estas islas en una zona de $400\text{nm} \times 400\text{nm}$ de la superficie de G/Pt(111). En la imagen de la [figura 4.4b](#), adquirida sobre una isla de 1,3,5-triacina, se puede apreciar una estructura ordenada de protuberancias brillantes formando una simetría hexagonal con un parámetro de red de $6,3 \pm 0,2\text{\AA}$. Este valor es consistente con el parámetro de red observado en experimentos previos de STM⁴³. El procedimiento empleado en la preparación de la superficie nos ha permitido obtener una estructura ordenada de moléculas de 1,3,5-triacina. En estudios previos de STM⁴⁹ se ha observado que la triacina crecida sobre G/Pt(111) forma una estructura no conmensurada con el grafeno pero si coincidente que, referida al grafeno, se puede expresar por la notación $(2\sqrt{79} \times 2\sqrt{79})R43^\circ$. En ella, las hileras de moléculas de triacina están rotadas $\sim 21^\circ$ con respecto al grafeno. Esta superestructura coincidente tiene 43 moléculas por celda unidad, presenta una periodicidad muy elevada ($43,7\text{\AA}$) y exige, por tanto, un gran orden a largo alcance. A pequeña escala, esta red es muy próxima a una red conmensurada $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$, con una molécula por celda unidad y una periodicidad de $6,5\text{\AA}$.



*Figura 4.5 **Modelo de adsorción de 1,3,5-triacina en G/Pt(111)** –Representación esquemática del modelo de adsorción de 1,3,5-triacina en G (no se ha dibujado el Pt(111)). Las moléculas se adsorben con el centro del anillo molecular encima de un carbono del grafeno (color violeta en el modelo) con los N cerca del centro del anillo del G. La estructura queda estabilizada por enlaces C-H...N entre moléculas adyacentes (línea discontinua en amarillo). Estructura obtenida con cálculos DFT realizados por el grupo del profesor Rubén Pérez.*

Esta red conmensurada conserva gran parte de las características de la coincidente y es abordable desde un punto de vista computacional (número de átomos necesarios) para realizar cálculos de primeros principios. La [figura 4.5](#) presenta un modelo de esta reconstrucción obtenido a partir de las coordenadas relajadas de un cálculo de primeros principios (DFT) realizado por Lucía Rodrigo Insausti en el grupo del Prof. Rubén Pérez de la Universidad Autónoma de Madrid. Por motivos de simplicidad, en el resto de este capítulo se considerará esta red conmensurada para la discusión de los datos experimentales obtenidos. Como se observa en la [figura 4.5](#), según los cálculos DFT, la estructura de menor energía corresponde al centro de las moléculas de triacina en posiciones *top* con respecto de los átomos de carbono del grafeno, quedando los átomos de carbono de la molécula en posiciones *top* de la otra subred del grafeno y los átomos de nitrógeno en posiciones *hollow*. La estructura queda estabilizada mediante enlaces de hidrógeno (C-H...N) entre moléculas.

Bajo ciertas condiciones que explicaremos más adelante, cada una de las protuberancias brillantes observadas en las imágenes de ncAFM y asociadas a moléculas de 1,3,5-triacina

exhiben claramente una estructura interna. En la [figura 4.6a](#) se observa esta estructura interna, que presenta tres lóbulos brillantes por cada molécula, característicos de la simetría 3 de la 1,3,5-triacina. Cada uno de estos lóbulos exhibe una forma circular hacia el exterior del centro de la molécula con los tres lóbulos dispuestos a 120° . Estos tres lóbulos son similares a los observados mediante STM a bajo voltaje túnel (esto es para energías dentro del gap HOMO-LUMO) en 1,3,5-triacina adsorbida en G/Pt(111)⁴³, G/Rh(111)⁴⁴, grafito⁴⁵ y Cu(111)⁴⁰. En estos casos se dedujo una estructura de adsorción plana de las moléculas en el sustrato, sugiriendo que los tres lóbulos están relacionados con el exceso de electrones que rodea a las posiciones de los nitrógenos, como se deriva del mapa ESP de la [figura 4.1](#). En particular, los mapas ESP han sido empleados para determinar, a partir de este tipo de imágenes de STM, la orientación de moléculas fisisorbidas en superficies de baja reactividad⁴⁶, de modo que las zonas de la molécula con mayor potencial electrostático negativo presentan una mayor constante dieléctrica y, por tanto, son observadas en las imágenes de STM, para energías dentro del gap, con una mayor altura aparente.

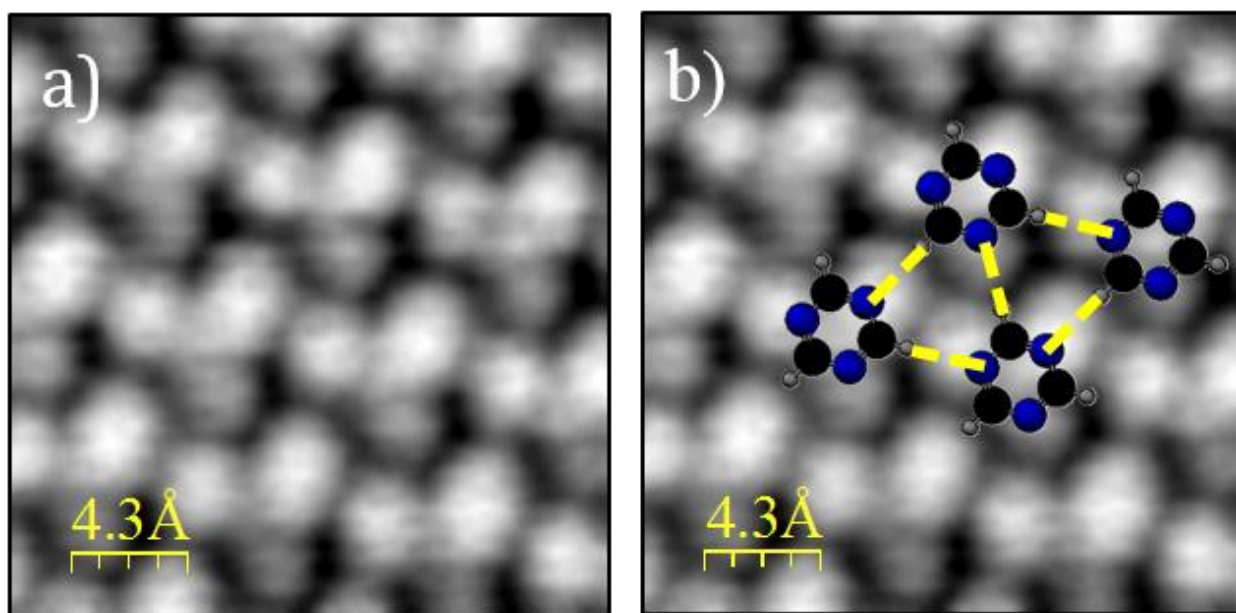


Figura 4.6 Resolución sub-molecular en 1,3,5-triacina –a) Imagen de topografía de AFM de la estructura ordenada de la 1,3,5-triacina donde se observan 3 lóbulos por molécula ($\Delta f = -10,7\text{Hz}$; $A = 25,4\text{nm}$). –b) Superposición del modelo de adsorción en la imagen de topografía basado en los cálculos ESP de la molécula. Se identifican los 3 lóbulos con la posición de los N en la molécula.

Asumiendo que las imágenes de AFM muestran esta misma distribución de la carga electrostática en la molécula, en la [figura 4.6b](#) se ha superpuesto, esquemáticamente, un modelo estructural. Basados en los resultados previos y en la interpretación de las características sub-moleculares empleando el mapa ESP, en el modelo se asigna cada uno de estos 3 lóbulos con las posiciones de los nitrógenos en la molécula. No serían visibles en las imágenes las posiciones C-H de la molécula.

4.3.3 Espectroscopía de fuerzas en 1,3,5-triacina.

El mecanismo involucrado en la obtención de imágenes de topografía de AFM está supeditado en última instancia a la interacción de corto alcance entre la punta y la muestra. La dependencia de esta interacción con la distancia entre la punta y la muestra, y su cuantificación, aporta información acerca del grado y la naturaleza de las fuerzas implicadas. Por tanto, para una comprensión más profunda de las imágenes de AFM se han realizado medidas espectroscópicas de la fuerza entre la punta y la muestra para cada una de las características sub-moleculares resueltas en las imágenes de topografía. La fuerza de corto alcance es obtenida de estas curvas espectroscópicas sustrayendo el largo alcance mediante los métodos descritos en la [sección 1.3.2.4](#).

El resultado es representado en la [figura 4.7](#), donde se muestran las curvas de fuerza de corto alcance obtenidas en cada uno de los tres lóbulos sub-moleculares y en la posición correspondiente con el centro de la molécula. En un recuadro interior, que muestra la imagen de topografía previa a la realización de las medidas espectroscópicas, se han marcado con diferentes colores las posiciones exactas donde se obtuvieron las curvas de fuerza. Cada una de las 4 curvas de fuerza representadas corresponde al promedio de un conjunto de 10 curvas para cada posición y son presentadas en función de la distancia relativa entre la punta y la muestra Z , donde $Z = 0$ corresponde con el máximo acercamiento de la punta registrado durante las medidas de espectroscopía.

Del análisis de estas curvas se extrae que la interacción de corto alcance entre la punta y la muestra comienza a la distancia relativa $Z \sim 7 \text{ \AA}$ y resulta idéntica para todas las características sub-moleculares de la 1,3,5-triacina durante el acercamiento de la punta hasta una distancia $Z \sim 5 \text{ \AA}$. En ese punto, la fuerza registrada es de $\sim 0,13 \text{ nN}$. Disminuyendo aún más la distancia relativa Z , se observa que la curva obtenida sobre el lóbulo marcado en color negro

rápida se separa del resto, alcanzando su máximo de fuerza atractiva para $Z \sim 4,3 \text{ \AA}$ con un valor de $\sim 0,18 \text{ nN}$. En este punto, la interacción registrada en los otros dos lóbulos es apenas $0,04 \text{ nN}$ mayor. A partir de este punto, la fuerza registrada en el lóbulo negro comienza a ser repulsiva cuando disminuye Z , mientras que, tanto en el centro de la molécula, como en los otros dos lóbulos sub-moleculares la interacción continúa creciendo atractivamente hasta un máximo de $\sim 0,30 \text{ nN}$ para $Z \sim 3 \text{ \AA}$. Al decrecer aún más la distancia, las curvas de fuerza sobre estos dos lóbulos sub-moleculares (azul y rojo) divergen, mostrando una mayor fuerza repulsiva sobre el lóbulo azul respecto del lóbulo rojo. Estas curvas revelan una inequivalencia de las características sub-moleculares a pequeñas distancias punta-muestra.

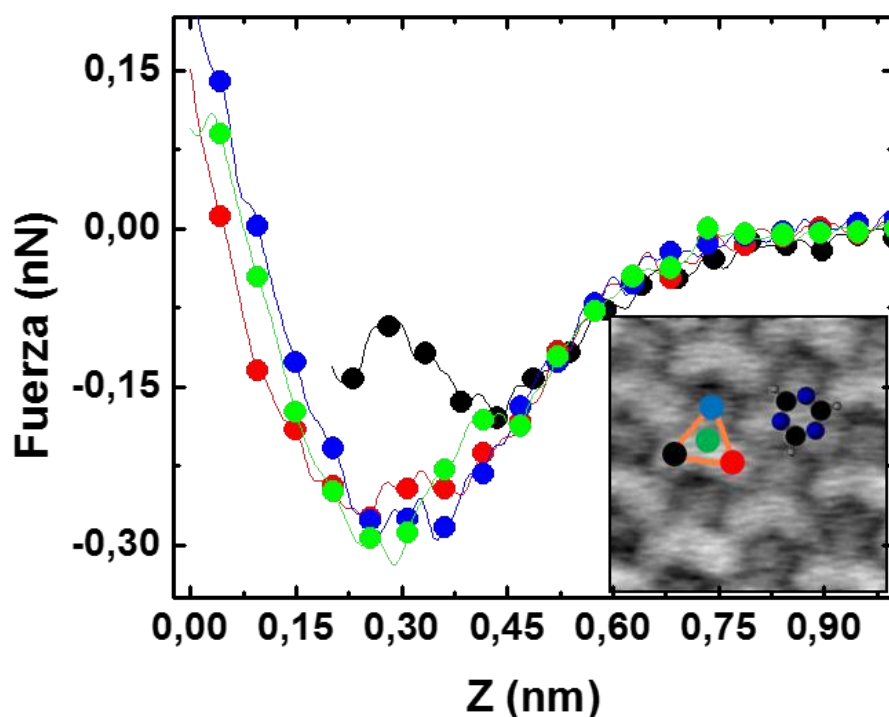


Figura 4.7 Espectroscopía de fuerza local. Curvas de fuerza de corto alcance frente a distancia punta-muestra para distintas posiciones dentro de la molécula. En el recuadro interior se muestran, sobre la imagen de topografía de $2 \times 2 \text{ nm}^2$ previa a la adquisición de la espectroscopía, las posiciones sub-moleculares correspondientes para cada curva de espectroscopía. También se ha superpuesto una molécula de 1,3,5-triacina para ayudar a la interpretación de las posiciones ($A=10,8 \text{ nm}$; $\Delta f=-41,8 \text{ Hz}$).

La espectroscopía de fuerzas pone de manifiesto una distinta dependencia en la interacción de la punta con cada uno de los tres lóbulos de la misma molécula que no puede extraerse de nuestra comparación directa de las imágenes de topografía con los mapas ESP de la molécula.

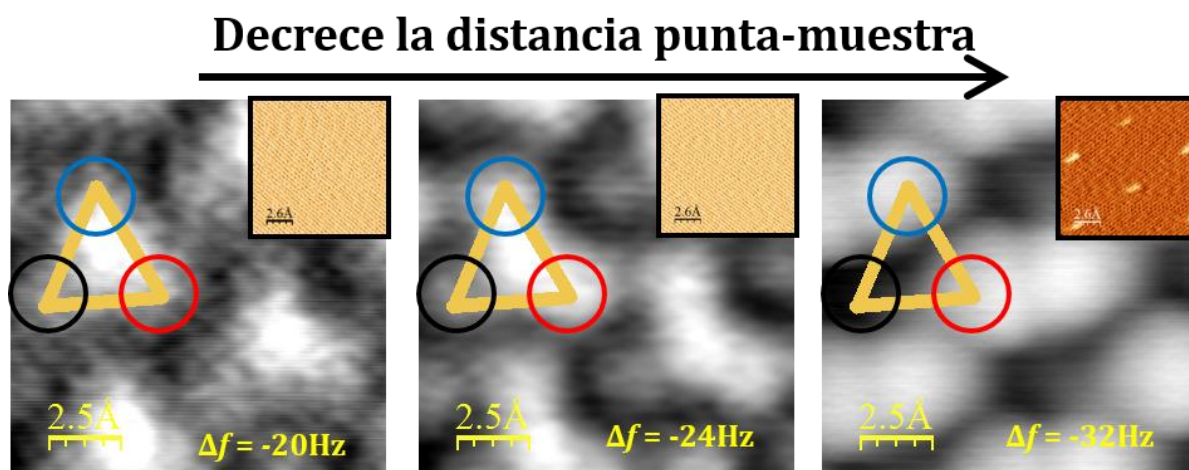


Figura 4.8 Evolución de los lóbulos sub-moleculares con la distancia punta-muestra – De izquierda a derecha se disminuye la distancia punta-muestra en una misma región. En una misma molécula se han rodeado con círculos de colores los 3 lóbulos. Se aprecia como, al disminuir la distancia, el lóbulo negro acaba desapareciendo mientras los otros dos crecen en intensidad y tamaño. En un recuadro interior para cada imagen, se muestra la imagen correspondiente de disipación ($A=23,4\text{nm}$).

Esta inequivalencia en las características sub-moleculares puede ser observada en imágenes de topografía adquiridas a distintas distancias punta-muestra como las mostradas en la [figura 4.8](#). En ésta, de izquierda a derecha, se disminuye la distancia punta-muestra sobre una misma región de moléculas ordenadas. La adquisición de estas imágenes de forma consecutiva a 5K nos permite, además, realizar una comparación punto a punto entre ellas. En color ocre, en cada una de ella se muestra la simetría 3 de una de las moléculas visualizadas. En ésta, se han marcado con círculos los tres lóbulos sub-moleculares asignando los colores en relación a las curvas de espectroscopía de la [figura 4.7](#). De izquierda a derecha se comprueba cómo, primero los tres lóbulos son resueltos dentro de la molécula con la misma intensidad. Al acercar la punta, estos tres lóbulos son resueltos más nítidamente aunque el lóbulo de color negro aparece ligeramente menos brillante que los otros dos (imagen central). Finalmente, al aumentar aún más el Δf (imagen derecha), el lóbulo de color negro desaparece de la imagen mientras que los otros dos lóbulos se muestran con un tamaño mayor respecto a la imagen de

inicio. En cada una de las tres imágenes se ha añadido, en un recuadro interior, la imagen correspondiente de disipación. Cuando el lóbulo negro desaparece se registra un incremento de la disipación en posiciones cercanas a este, con un valor de 0,1-0,2eV/ciclo.

Este comportamiento de las características sub-moleculares muestra completa reversibilidad de modo que, junto con el bajo valor registrado en la disipación, apunta a pequeñas deformaciones reversibles en la punta o en la muestra.

4.3.4 Modelo geométrico para la interacción.

En base a los resultados obtenidos mediante la espectroscopía de fuerzas, las imágenes de AFM de la 1,3,5-triacina a pequeñas distancia entre punta y muestra no pueden ser entendidas en términos de una punta atómicamente afilada que registra el mapa ESP de la molécula.

A grandes distancias punta-muestra, donde la interacción es débil, las imágenes de AFM en régimen atractivo con resolución sub-molecular pueden estar relacionadas, efectivamente, con la densidad de carga electrónica en la molécula. Sin embargo, la ruptura de la simetría 3 de la molécula, observada al disminuir la distancia con la punta, indica diferentes grados de interacción de ésta con cada uno de los 3 lóbulos a pequeñas distancias. Estas diferencias podrían hipotéticamente ser atribuidas a una adsorción en posición inclinada de la molécula con respecto de la superficie de grafeno. Sin embargo, cálculos DFT realizados por el grupo del profesor Rubén Pérez para la adsorción de 1,3,5-triacina en grafeno (ver [figura 4.5](#)), muestran que la molécula queda adsorbida plana en la superficie mediante una débil interacción de van der Waals. Por tanto deformaciones o desplazamientos en las posiciones relativas, o en las alturas de adsorción, de los N en la molécula producidos por una punta atómicamente afilada no deberían mostrar inequivalencia entre los tres lóbulos. Esto, unido al pequeño incremento de la disipación, apunta a la influencia de una punta, ligeramente flexible con una fuerte simetría en el ápice.

Comparando con resultados previos de AFM de la literatura donde se ha observado resolución intramolecular, una funcionalización previa del ápice de la punta mediante la adsorción de una molécula de CO desde el sustrato³ suele ser necesaria para obtener esa resolución. Sin embargo, recientes reportes muestran cómo es posible obtener imágenes de resolución intramolecular sin necesidad de realizar una funcionalización de la punta de forma deliberada¹⁷ mediante la adsorción de especies moleculares en la punta durante el proceso

de obtención de imágenes. En microscopías de proximidad (SPM), la adsorción en la punta de especies provenientes del sustrato durante la adquisición de imágenes es un efecto conocido y ampliamente aceptado^{47, 48}. Este efecto ocurre más frecuentemente cuando los adsorbatos están débilmente acoplados con el sustrato, como es el caso de moléculas orgánicas en G/Pt(111)^{42, 43}. En SPM, los cambios en la punta producidos por la adsorción de especies del sustrato suelen ser observados como saltos o inestabilidades en las imágenes. Durante las etapas previas a la adquisición de imágenes con resolución sub-molecular mostradas en este capítulo, se han registrado este tipo de saltos o inestabilidades cuando la punta muestrea los bordes de las islas con un Δf significativamente alto. Estos saltos o inestabilidades han sido identificados como la antesala de la obtención de resolución sub-molecular, como puede observarse en la [figura 4.9a](#).

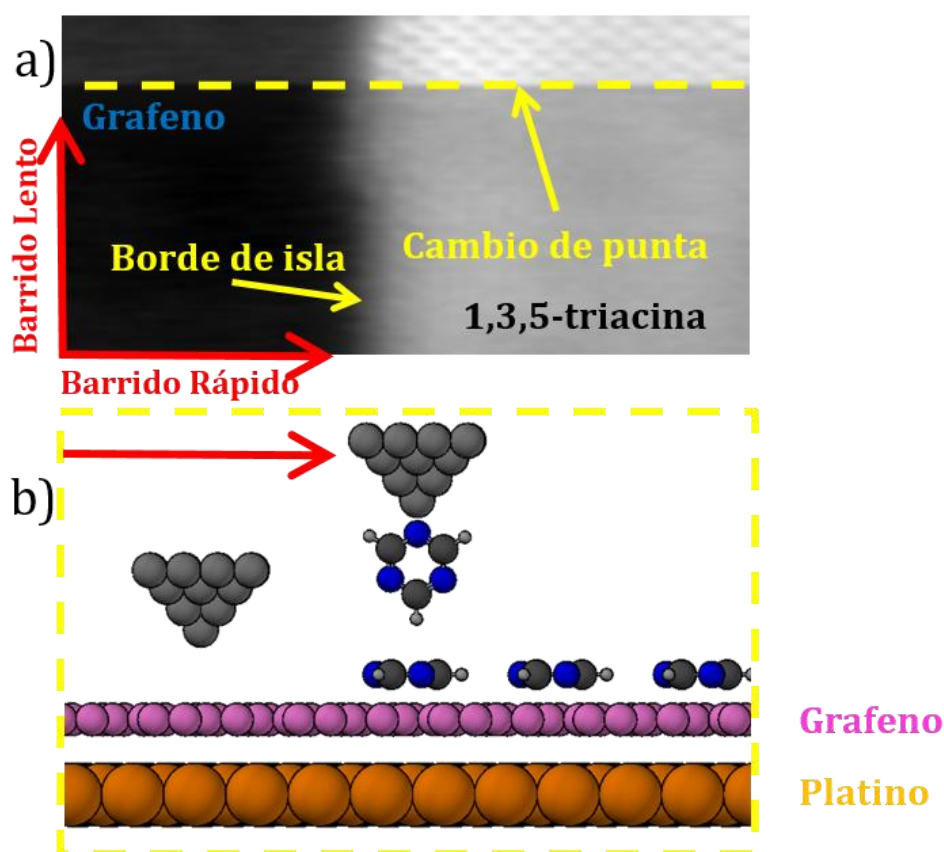


Figura 4.9 Funcionalización no intencionada de la punta del AFM –a) Imagen de topografía de AFM en el borde de una isla de 1,3,5-triacina donde se exhibe el cambio de punta previo a la obtención de resolución sub-molecular ($\Delta f = -34,8\text{Hz}$; $A = 23,0\text{nm}$). –b) Representación esquemática de la línea de cambio de punta. Inicialmente la punta, desnuda, barre la zona de grafeno. Al acercarse al borde de la isla, una de las moléculas migra a la punta, donde queda adsorbida verticalmente por uno de los N.

En ésta, se puede apreciar un salto durante la adquisición de la imagen, marcado con una línea de puntos discontinua de color amarillo. La imagen fue adquirida desde la parte inferior de esta hacia la parte superior, muestreando el borde de una isla ordenada de 1,3,5-triacina sobre G/Pt(111). Se puede apreciar cómo tras la inestabilidad se obtiene un incremento de la resolución molecular en el interior de la isla, por lo que podemos asumir que ha tenido lugar la migración de un adsorbato del sustrato hacia la punta. Más concretamente asumimos, plausiblemente, la adsorción de una molécula de 1,3,5-triacina desde el borde de la isla. Esta asunción es mostrada esquemáticamente en la [figura 4.9b](#), donde se presenta un modelo de la adsorción inintencionada de una molécula del sustrato a lo largo de la línea de cambio de punta marcada en la imagen de topografía. Línea a línea las imágenes son adquiridas desde la izquierda hacia la derecha, de modo que inicialmente la punta de silicio muestrea el sustrato de grafeno. Al llegar cerca del borde de la isla de moléculas débilmente acopladas, una de ellas es adsorbida por la punta donde queda fijada durante el resto de la adquisición de la imagen. Como la 1,3,5-triacina ha mostrado una tendencia a la adsorción mediante el par solitario del nitrógeno a baja temperatura⁴⁰, consideramos que la molécula queda adsorbida completamente vertical en la punta por medio de uno de los nitrógenos. Esta disposición resulta en una punta con una terminación C-H. Asumiendo esta estructura para la punta y en función de los mapas ESP de la molécula, podemos considerar que la punta terminada en un grupo C-H debería mostrar una región pobre de electrones en el ápice. Se espera, por tanto, que la punta interaccionará atractivamente (esto es, dando origen al inicio de un enlace de hidrógeno), sólo con las regiones que muestran exceso de electrones y que rodean las posiciones de los átomos de nitrógeno de las moléculas de la superficie cuando la distancia es grande. Sin embargo, a pequeñas distancias el esquema resulta más complejo. Cuando la distancia entre la molécula de la punta y la molécula del sustrato se reduce lo suficiente, comienza a cobrar relevancia el entorno químico que rodea al grupo C-H del ápice de la punta. Los dos nitrógenos adyacentes al C-H de la punta comienzan a interactuar con la distribución de cargas electrostáticas de la molécula del sustrato. A estas distancias, en la cual no sólo se observa la interacción del C-H de la punta, la simetría 2 que ésta presenta respecto de la dirección perpendicular a la superficie, se superpone con la simetría 3 de la molécula del sustrato, lo que resulta en una ruptura de la simetría de la molécula en el sustrato.

Para clarificar este punto se ha presentado un modelo sencillo de las interacciones entre la punta y la muestra dispuesto en la [figura 4.10](#), mostrando cómo una punta de este tipo es capaz de observar diferentes grados de interacción en dos distintos nitrógenos de una misma

molécula. En él se exhiben los esquemas correspondientes a lo que a partir de ahora llamaremos baja interacción y alta interacción, para dos distintos nitrógenos de una misma molécula adsorbida en el sustrato. En el diagrama, a grandes distancias, la interacción entre el C-H de la punta y el N de la molécula es igual ($\text{C-H}\cdots\text{N}$) para ambos, ya que aquí no entra en juego el entorno químico de ninguna de estas entidades. Las fuerzas de interacción atractivas son marcadas en amarillo en el diagrama. Sin embargo, al disminuir la

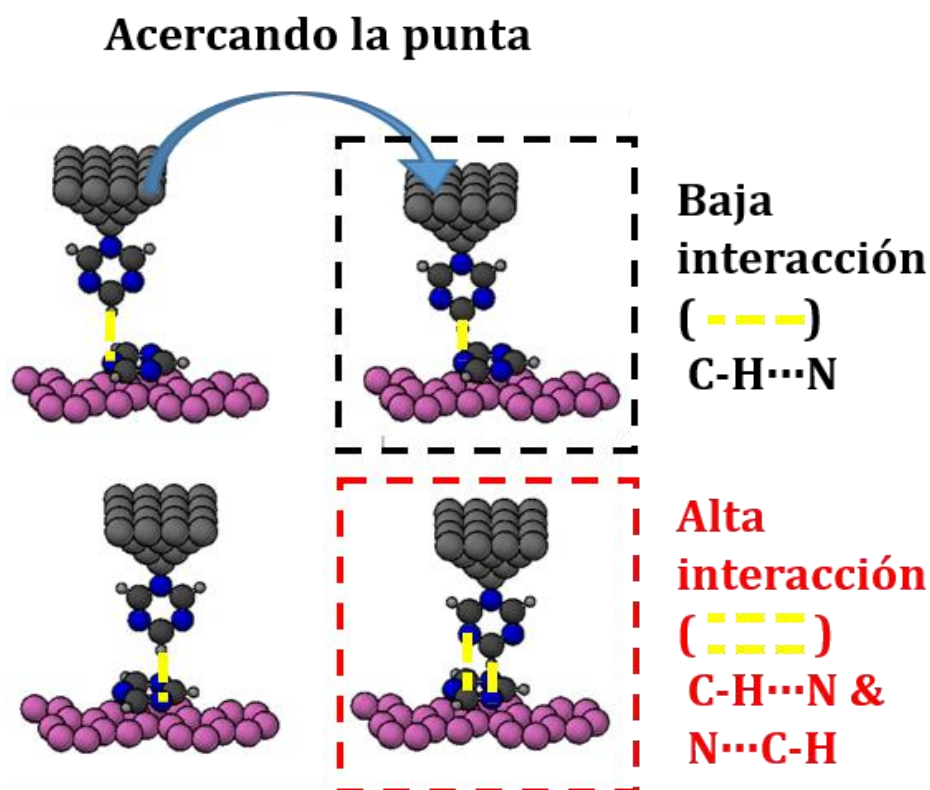


Figura 4.10 Modelo de la espectroscopía de fuerzas –Modelo esquemático de la inequivalencia de dos N de una misma molécula a pequeñas distancias punta-muestra. Se distingue entre interacción alta y baja en función de los enlaces atractivos (líneas discontinuas amarillas) entre punta y muestra. A grandes distancias punta-muestra (izquierda en los dos esquemas) sólo aparece un enlace atractivo ($\text{C-H}\cdots\text{N}$) en los dos N. Al acercar la punta, en el esquema de alta interacción aparece un segundo enlace atractivo ($\text{N}\cdots\text{C-H}$) debido al N de la punta y un C-H de la molécula del sustrato.

distancia (distancia pequeña) los nitrógenos que rodean al C-H de la punta pueden interactuar con la molécula del sustrato. Así, se comprueba como en el esquema de baja interacción, los N de la punta no interactúan con la molécula debido a la orientación relativa entre estos. No obstante, en el esquema de alta interacción, uno de los N de la punta queda situado muy cerca

de un grupo C-H de la molécula por lo que pueden interaccionar atractivamente (C-H...N & N...C-H). Esta interacción extra produce el esquema de alta interacción. Así se comprueba cómo con un modelo sencillo, basado simplemente en aspectos geométricos, se pueden obtener inequivalencias en la fuerza total de los nitrógenos de la molécula a distancias pequeñas. Este hecho debería, además, producir un agrandamiento de los lóbulos sub-moleculares en las imágenes de AFM, como se ha observado experimentalmente en ciertos casos.

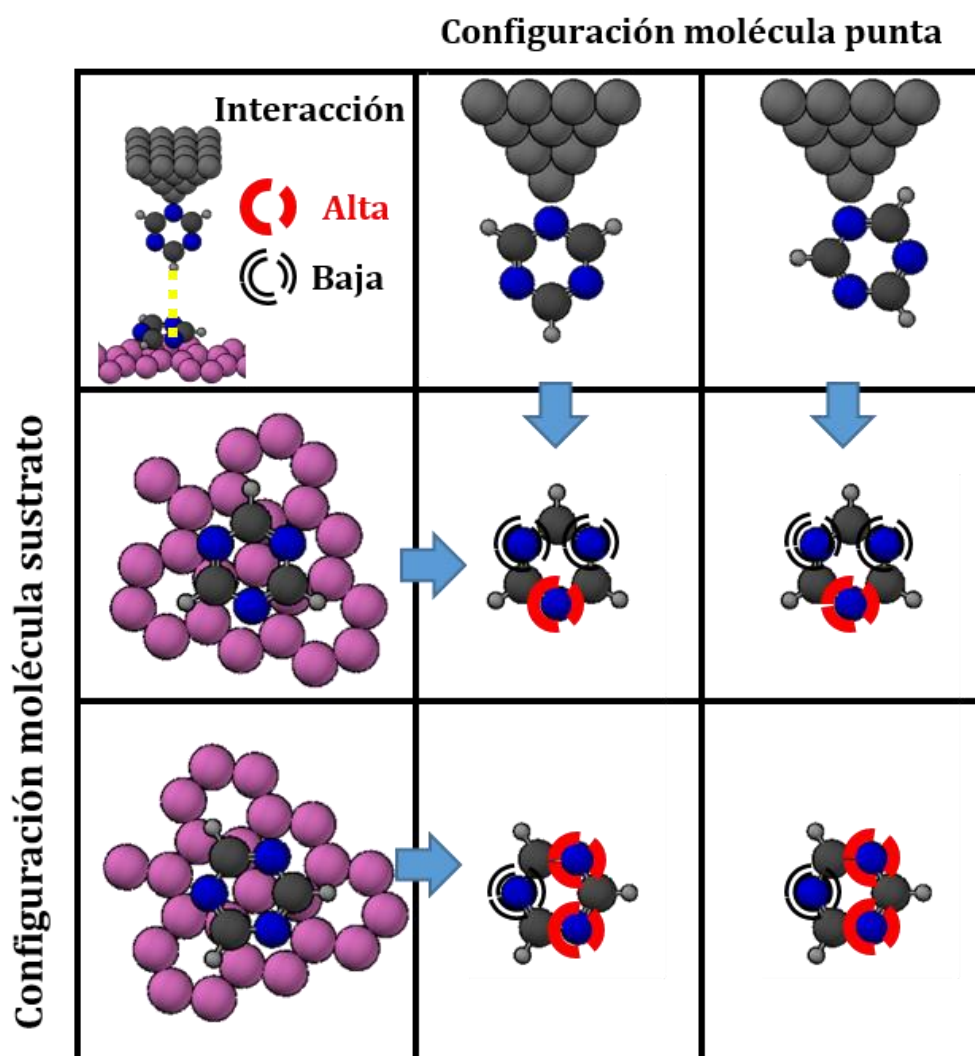


Figura 4.11 Modelo de fuerzas para diferentes orientaciones de la punta y la muestra. Grado de interacción (alta o baja) para diferentes configuraciones en la molécula de la punta y la molécula del sustrato. La interacción alta sólo aparece a pequeñas distancias punta-muestra. La diferenciación del grado de interacción es relativo a cada configuración. Se muestra cómo ciertas configuraciones muestran inequivalencias en la interacción sobre los 3 N de la molécula del sustrato a pequeñas distancias punta-muestra.

La [figura 4.10](#) muestra un caso muy concreto de orientación relativa entre punta y muestra. Sin embargo, ya que la punta muestra simetría y no ha sido funcionalizada deliberadamente, se deberían de tener en cuenta muchas orientaciones relativas posibles entre la punta y la muestra. En la [figura 4.11](#) se ha dispuesto una tabla que muestra diferentes orientaciones relativas entre punta y superficie que dan lugar a inequivalencia en la interacción que se esperaría medir. En esta tabla se diferencian con colores rojo/negro los nitrógenos de una misma molécula sobre los que se debería observar una interacción alta/baja cuando la molécula del sustrato, con diferentes orientaciones (columna izquierda), es “vista” por la molécula de la punta, con diferentes configuraciones (fila superior). Como se extrae de la [figura 4.11](#) deben existir varias configuraciones que muestren inequivalencia entre los tres lóbulos sub-moleculares. Sin embargo, experimentalmente se observa que, aunque la resolución sub-molecular es obtenida rutinariamente, no todas las puntas resultan estables a pequeñas distancias, indicando que deben existir orientaciones de la punta respecto del sustrato que muestren configuraciones más estables.

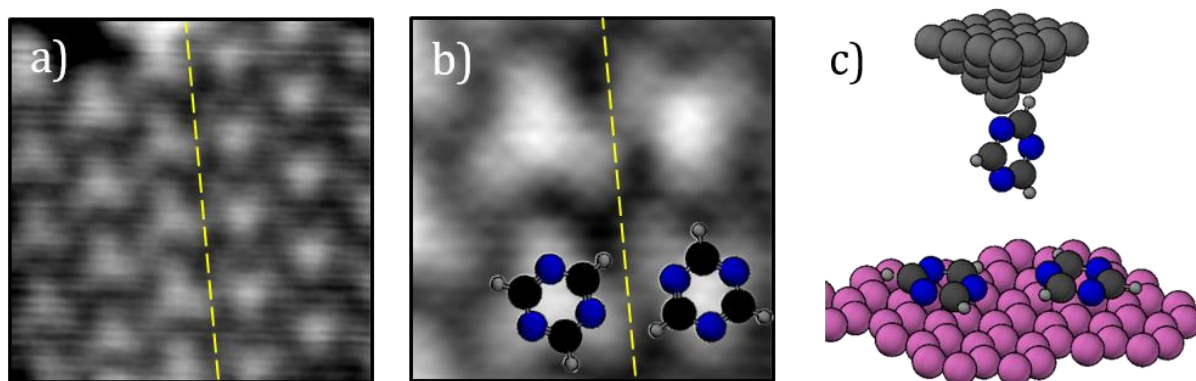


Figura 4.12 Influencia de la orientación de las moléculas con la resolución sub-molecular –a) Imagen de topografía de AFM de $3 \times 3 \text{ nm}^2$ de dos dominios rotacionales de 1,3,5-triacina. La frontera está marcada con una línea discontinua amarilla ($\Delta f = -24,0 \text{ Hz}$; $A = 23,4 \text{ nm}$). –b) Ampliación (imagen de $1,3 \times 1,3 \text{ nm}^2$) de la frontera de dominio con el modelo molecular superpuesto. En las moléculas de la izquierda los 3 lóbulos se observan bien definidos. A la derecha, la orientación relativa de las moléculas del sustrato respecto de la punta resuelve los 3 lóbulos más difuminados ($\Delta f = -24,0 \text{ Hz}$; $A = 23,4 \text{ nm}$). –c) Representación esquemática de la posición de la molécula de la punta y las moléculas del sustrato en la frontera de dominio.

Para finalizar la discusión, se analizan imágenes con resolución sub-molecular en zonas ordenadas de moléculas que muestran diferentes dominios rotacionales-traslacionales. En la [figura 4.12](#) se disponen imágenes de topografía de una frontera de dominio rotacional-traslacional de moléculas ordenadas (marcado por una línea discontinua de color amarillo).

En el dominio de la parte izquierda de la imagen 4.12a los lóbulos son completamente resueltos mientras que en el dominio de la derecha, aunque también se observan los 3 lóbulos, éstos se muestran más distorsionados. La imagen 4.12b, que es una ampliación de la frontera en 4.12a, muestra un esquema de la disposición de las moléculas en cada uno de los dos dominios rotacionales. En esta imagen, se observa con más detalle cómo los lóbulos aparecen mucho menos definidos en el dominio de la derecha con respecto de los lóbulos observados en el dominio de la izquierda debido al cambio de configuración en la orientación punta-muestra. Este efecto puede explicarse mediante la convolución de la forma que presenta la punta respecto a las moléculas en cada dominio, como se ha esquematizado en la [figura 4.12c](#).

4.4 Conclusiones.

En este capítulo se han expuesto los resultados obtenidos durante el estudio del contraste en ncAFM de las moléculas de 1,3,5-triacina crecidas sobre sustratos de G/Pt(111) mediante en UHV a 5K. A partir de estos resultados experimentales obtenidos con el LT-ncAFM-UHV desarrollado en el transcurso de esta tesis, y en combinación con un sencillo modelo geométrico, las principales conclusiones que se pueden extraer son:

- Imágenes de topografía de AFM muestran contraste sub-molecular, exhibiendo la simetría 3 característica de la molécula en el régimen de fuerzas atractivas entre punta y muestra. Este contraste sub-molecular en el régimen atractivo parece apuntar a las etapas iniciales de formación de enlaces de hidrógeno entre la punta y la muestra.
- Se ha identificado el contraste sub-molecular con las posiciones de los nitrógenos dentro de la molécula en base al cálculo del mapa ESP de la molécula y a resultados previos de STM.

- La espectroscopía de fuerzas y la adquisición consecutiva de imágenes a diferentes alturas en una misma región, nos ha permitido localizar una ruptura de la simetría 3 de la molécula a pequeñas distancias entre punta y muestra.
- En base a un modelo geométrico simple y a imágenes de topografía, se apunta a la adsorción de una molécula en la punta verticalmente como la causante de ambos: el contraste sub-molecular y la discriminación atómica en régimen atractivo junto con la ruptura de simetría a pequeñas distancias.

Estas conclusiones, basadas en la observación experimental podrían completarse con simulaciones atomísticas que permitan avanzar en el conocimiento de los mecanismos involucrados en el contraste. Por ello, se ha iniciado una colaboración con el grupo del profesor Rubén Pérez durante la fase final de esta tesis.

4.5 Bibliografia.

1. Albrecht, T. R.; Grutter, P.; Horne, D.; Rugar, D. Frequency-Modulation Detection Using High-Q Cantilevers for Enhanced Force Microscope Sensitivity. *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 668-673.
2. Garcia, R.; Perez, R. Dynamic Atomic Force Microscopy Methods. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *47*, 197-301.
3. Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science* **2009**, *325*, 1110-1114.
4. Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Meyer, G.; Ebel, R.; Abdel-Mageed, W. M.; Jaspars, M. Organic Structure Determination Using Atomic-Resolution Scanning Probe Microscopy. *Nat. Chem* **2010**, *2*, 821-825.
5. Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitian, E.; Pena, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. Bond-Order Discrimination by Atomic Force Microscopy. *Science* **2012**, *337*, 1326-1329.
6. Kawai, S.; Sadeghi, A.; Xu, F.; Peng, L. F.; Orita, A.; Otera, J.; Goedecker, S.; Meyer, E. Extended Halogen Bonding between Fully Fluorinated Aromatic Molecules. *ACS Nano* **2015**, *9*, 2574-2583.
7. Sweetman, A. M.; Jarvis, S. P.; Sang, H. Q.; Lekkas, I.; Rahe, P.; Wang, Y.; Wang, J. B.; Champness, N. R.; Kantorovich, L.; Moriarty, P. Mapping the Force Field of a Hydrogen-Bonded Assembly. *Nat. Commun* **2014**, *5*.
8. Zhang, J.; Chen, P. C.; Yuan, B. K.; Ji, W.; Cheng, Z. H.; Qiu, X. H. Real-Space Identification of Intermolecular Bonding with Atomic Force Microscopy. *Science* **2013**, *342*, 611-614.
9. de Oteyza, D. G.; Gorman, P.; Chen, Y. C.; Wickenburg, S.; Riss, A.; Mowbray, D. J.; Etkin, G.; Pedramrazi, Z.; Tsai, H. Z.; Rubio, A., et al. Direct Imaging of Covalent Bond Structure in Single-Molecule Chemical Reactions. *Science* **2013**, *340*, 1434-1437.
10. Albrecht, F.; Pavlicek, N.; Herranz-Lancho, C.; Ruben, M.; Repp, J. Characterization of a Surface Reaction by Means of Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7424-7428.
11. Temirov, R.; Soubatch, S.; Neucheva, O.; Lassise, A. C.; Tautz, F. S. A Novel Method Achieving Ultra-High Geometrical Resolution in Scanning Tunnelling Microscopy. *New. J. Phys.* **2008**, *10*.
12. Weiss, C.; Wagner, C.; Temirov, R.; Tautz, F. S. Direct Imaging of Intermolecular Bonds in Scanning Tunneling Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11864-11865.
13. Hapala, P.; Kichin, G.; Wagner, C.; Tautz, F. S.; Temirov, R.; Jelinek, P. Mechanism of High-Resolution STM/AFM Imaging with Functionalized Tips. *Phys. Rev. B* **2014**, *90*.

14. Moll, N.; Gross, L.; Mohn, F.; Curioni, A.; Meyer, G. A Simple Model of Molecular Imaging with Noncontact Atomic Force Microscopy. *New J. Phys.* **2012**, *14*.
15. Moreno, C.; Stetsovych, O.; Shimizu, T. K.; Custance, O. Imaging Three-Dimensional Surface Objects with Submolecular Resolution by Atomic Force Microscopy. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2257-2262.
16. Pawlak, R.; Kawai, S.; Fremy, S.; Glatzel, T.; Meyer, E. High-Resolution Imaging of C-60 Molecules Using Tuning-Fork-Based Non-Contact Atomic Force Microscopy. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*.
17. Sweetman, A.; Jarvis, S. P.; Rahe, P.; Champness, N. R.; Kantorovich, L.; Moriarty, P. Intramolecular Bonds Resolved on a Semiconductor Surface. *Phys. Rev. B* **2014**, *90*.
18. Langewisch, G.; Falter, J.; Fuchs, H.; Schirmeisen, A. Forces During the Controlled Displacement of Organic Molecules. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*.
19. Pawlak, R.; Fremy, S.; Kawai, S.; Glatzel, T.; Fang, H. J.; Fendt, L. A.; Diederich, F.; Meyer, E. Directed Rotations of Single Porphyrin Molecules Controlled by Localized Force Spectroscopy. *ACS Nano* **2012**, *6*, 6318-6324.
20. Langewisch, G.; Kaminski, W.; Braun, D. A.; Moller, R.; Fuchs, H.; Schirmeisen, A.; Perez, R. Understanding Dissipative Tip-Molecule Interactions with Submolecular Resolution on an Organic Adsorbate. *Small* **2012**, *8*, 602-611.
21. Mohn, F.; Gross, L.; Moll, N.; Meyer, G. Imaging the Charge Distribution within a Single Molecule. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 227-231.
22. Sadewasser, S.; Jelinek, P.; Fang, C. K.; Custance, O.; Yamada, Y.; Sugimoto, Y.; Abe, M.; Morita, S. New Insights on Atomic-Resolution Frequency-Modulation Kelvin-Probe Force-Microscopy Imaging of Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*.
23. Schuler, B.; Liu, S. X.; Geng, Y.; Decurtins, S.; Meyer, G.; Gross, L. Contrast Formation in Kelvin Probe Force Microscopy of Single pi-Conjugated Molecules. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3342-3346.
24. Sugimoto, Y.; Pou, P.; Abe, M.; Jelinek, P.; Perez, R.; Morita, S.; Custance, O. Chemical Identification of Individual Surface Atoms by Atomic Force Microscopy. *Nature* **2007**, *446*, 64-67.
25. Dewar, M. J. S.; Zebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. The Development and Use of Quantum-Mechanical Molecular-Models .76. Am1 - a New General-Purpose Quantum-Mechanical Molecular-Model. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
26. Thompson, M. A. ArgusLab 4.0.1. *ArgusLab 4.0.1*, Planaria Software LLC: Seattle, WA, 2004.

27. Mascal, M.; Armstrong, A.; Bartberger, M. D. Anion-Aromatic Bonding: A Case for Anion Recognition by pi-Acidic Rings. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6274-6276.
28. Wheatley, P. J. The Crystal and Molecular Structure of S-Triazine. *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 224-226.
29. Coppens, P. Comparative X-Ray and Neutron Diffraction Study of Bonding Effects in S-Triazine. *Science* **1967**, *158*, 1577-&.
30. Kim, J. H.; Song, J. K.; Park, H.; Lee, S. H.; Han, S. Y.; Kim, S. K. Photoelectron Spectroscopy of s-Triazine Anion Clusters: Polarization-Induced Electron Binding in Aza-Aromatic Molecule. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4320-4327.
31. Bader, M.; Haase, J.; Frank, K. H.; Ocal, C.; Puschmann, A. Near Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Studies of Ring Molecules Adsorbed on Single-Crystal Surfaces. *J. Phys-Paris* **1986**, *47*, 491-496.
32. Bader, M.; Haase, J.; Frank, K. H.; Puschmann, A.; Otto, A. Orientational Phase-Transition in the System Pyridine Ag(111) - a near-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Study. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 1921-1924.
33. Chaffins, S. A.; Gui, J. Y.; Lin, C. H.; Lu, F.; Salaita, G. N.; Stern, D. A.; Hubbard, A. T. Multinitrogen Heteroaromatics Studied at Pt(111) Surfaces by Eels, Auger-Spectroscopy, and Electrochemistry - Pyrazine, Pyrimidine, Pyridazine, 1,3,5-Triazine, and Their Carboxylic-Acid Derivatives. *Langmuir* **1990**, *6*, 1273-1281.
34. Cohen, M. R.; Merrill, R. P. Adsorption of Pyridine on Ni(111) - a High-Resolution Electron-Energy Loss Spectroscopy, Angular-Resolved Uv Photoemission, and X-Ray Photoelectron-Spectroscopy Study. *Langmuir* **1990**, *6*, 1282-1288.
35. Hahn, J. R.; Kang, H. S. Role of Molecular Orientation in Vibration, Hopping, and Electronic Properties of Single Pyridine Molecules Adsorbed on Ag(110) Surface: A Combined STM and DFT Study. *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 258-264.
36. Hou, J. Q.; Kang, H. S.; Kim, K. W.; Hahn, J. R. Binding Characteristics of Pyridine on Ag(110). *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*.
37. Iannelli, A.; Merza, J.; Lipkowski, J. Adsorption of Pyrazine at the Au(111)Vertical-Bar-Aqueous Solution Interface. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *376*, 49-57.
38. Ikezawa, Y.; Koda, Y.; Shibuya, M.; Terashima, H. In Situ FTIR Study of Pyrazine Adsorbed on Au(111), Au(100) and Au(110) Electrodes. *Electrochim. Acta.* **2000**, *45*, 2075-2082.

39. Wang, D.; Xu, Q. M.; Wan, L. J.; Wang, C.; Bai, C. L. Adlayer Structures of Pyridine, Pyrazine and Triazine on Cu(111): An in Situ Scanning Tunneling Microscopy Study. *Langmuir* **2002**, *18*, 5133-5138.
40. Martinez-Galera, A. J.; De la Torre, B.; Ugeda, M. M.; Gomez-Rodriguez, J. M. Adsorption and Growth of 1,3,5-Triazine on Cu(111) at Low Temperature under Ultrahigh Vacuum Conditions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9568-9574.
41. Wang, Q. H.; Hersam, M. C. Room-Temperature Molecular-Resolution Characterization of Self-Assembled Organic Monolayers on Epitaxial Graphene. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 206-211.
42. Martinez-Galera, A. J.; Nicoara, N.; Martinez, J. I.; Dappe, Y. J.; Ortega, J.; Gomez-Rodriguez, J. M. Imaging Molecular Orbitals of PTCDA on Graphene on Pt(111): Electronic Structure by STM and First-Principles Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12782-12788.
43. Martinez-Galera, A. J.; Gomez-Rodriguez, J. M. Surface Diffusion of Simple Organic Molecules on Graphene on Pt(111). *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23036-23042.
44. Martin-Recio, A.; Martinez-Galera, A. J.; Gomez-Rodriguez, J. M. Surface Diffusion of Azabenzene s-Triazine Molecules on a Strong Interacting Graphene-Metal System. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 401-406.
45. Martinez-Galera, A. J.; Gomez-Rodriguez, J. M. Nucleation and Growth of the Prototype Azabenzene 1,3,5-Triazine on Graphite Surfaces at Low Temperatures *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11089-11094.
46. Gawronski, H.; Henzi, J.; Simic-Milosevic, V.; Morgenstern, K. Using a Chemical Concept for Reactivity for the Interpretation of STM Images of Physisorbed Molecules. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 9047-9053.
47. Eigler, D. M.; Lutz, C. P.; Rudge, W. E. An Atomic Switch Realized with the Scanning Tunneling Microscope. *Nature* **1991**, *352*, 600-603.
48. Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K. H. Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 213-215.
49. Martinez-Galera, A. J. Nucleación, Crecimiento y Nanoestructuración en Grafeno Epitaxial sobre Metales. *Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid* **2012**.

Conclusiones generales

La presente memoria recoge el trabajo llevado a cabo durante la tesis doctoral enfocado en la realización de un desarrollo instrumental y su posterior empleo en el estudio de sistemas de baja dimensionalidad. Los experimentos, realizados en mediante microscopía y espectroscopía de fuerzas atómicas de baja temperatura y en ultra-alto vacío, aportan información relevante acerca de la interacción entre una capa de grafeno y una superficie de platino (111), y de las interacciones en ensamblajes moleculares de 1,3,5-triacina. Las conclusiones principales que se pueden extraer de cada una de las partes en las que queda estructurada la presente tesis son las siguientes:

Desarrollo de un microscopio de fuerzas atómicas de baja temperatura en ultra-alto vacío

- Durante la presente tesis doctoral se ha desarrollado por primera vez en España un AFM de baja temperatura en condiciones de UHV. El desarrollo instrumental incluye la unidad del AFM y el sistema de UHV y criogénico. Este nuevo sistema experimental ha permitido efectuar medidas de FM-AFM, disipación y de espectroscopía de fuerzas de manera local en sistemas de baja dimensionalidad para los que la estabilidad y alta sensibilidad demostrada por este ha sido determinante.
- El diseño del sistema experimental incluye una campana de preparación de muestras que permite la limpieza de superficies metálicas y semiconductoras, el crecimiento de grafeno y la limpieza de las puntas de AFM en condiciones de UHV. El diseño realizado permite el intercambio de puntas y muestras, preparadas *in situ*, en condiciones de UHV y a temperaturas criogénicas de forma rápida y sencilla.
- La versatilidad de la unidad del AFM criogénico nos ha permitido obtener medidas de STM/AFM con una gran estabilidad. Estas medidas pueden ser realizadas tanto a temperatura ambiente como a temperaturas criogénicas. Empleando helio líquido en el baño criogénico, la unidad del AFM alcanza una temperatura de operación inferior a 5K con un consumo tal que

nos permite medir de forma continuada durante 48 horas, con una deriva térmica de aproximadamente 0,3Å/h.

Estudio del contraste a escala atómica con ncAFM en Grafeno/Pt(111)

- Se ha realizado un estudio de la capacidad del AFM de resolver estructuralmente a la escala atómica un sistema bidimensional como es el grafeno epitaxial sobre la superficie de platino (111).
- El empleo de puntas metálicas, como sonda de medida en el AFM de baja temperatura, proporciona imágenes con resolución atómica en la topografía y en disipación para el sistema G/Pt(111) de forma simultánea. Las imágenes topográficas de la superficie, además, muestran las modulaciones del moiré 3×3 en un sistema donde la corrugación geométrica es inferior a 3pm.
- Las imágenes de topografía muestran una fuerte dependencia del tipo de contraste atómico con la distancia entre punta y muestra. A relativamente grandes distancias se observa la simetría de panal de abeja, característica del grafeno, mientras que al disminuir la distancia punta-muestra se observa una simetría hexagonal, con un solo máximo por celda unidad, localizado en los centros de los anillos de grafeno. Sin embargo, tanto el moiré en las imágenes de topografía como la disipación no sufren cambios.
- La realización de mapas 2D de Δf y de disipación simultáneamente nos ha permitido advertir una correspondencia entre ellos, identificando el inicio del contraste atómico en Δf con un incremento abrupto en la disipación, con una energía de 0,8eV/ciclo durante el acercamiento de la punta hacia la muestra.
- Los cálculos DFT llevados a cabo para el sistema G/Pt(111), empleando una punta de platino, confirman la dependencia observada en el contraste a escala atómica en topografía. Aunque estos cálculos no muestran disipación ni sensibilidad al moiré, sí relacionan la inversión de contraste atómico con la dependencia del régimen de interacción con la distancia entre punta y muestra.
- De acuerdo con un modelo multiescala, parametrizado por DFT y diseñado para capturar las posibles deformaciones locales y globales en el grafeno, se establece que la disipación

observada es debida a deformaciones globales ocasionadas por la adhesión de la lámina de grafeno a la punta metálica, mostrando pequeñas deformaciones locales a escala atómica.

- En el contexto del marco teórico desarrollado en relación al sistema G/Pt(111) y el empleo de puntas metálicas, se ha identificado la capacidad del AFM de capturar las sutiles diferencias en la energía de adhesión átomo a átomo producidas por la conformación de los átomos de grafeno respecto del platino como origen del contraste del patrón de moiré observado en las imágenes de topografía.

Resolución sub-molecular con ncAFM: 1,3,5-triacina/G/Pt(111).

- Se ha empleado el AFM de baja temperatura para el estudio estructural de auto-ensamblados moleculares de baja dimensionalidad.
- Mediante la adsorción de 1,3,5-triacina en G/Pt(111) a temperaturas criogénicas y su posterior calentamiento, se han obtenido islas bidimensionales de moléculas ordenadas. Estas moléculas presentan una estructura hexagonal cuyo parámetro de red es de $6,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$. La estructura molecular queda estabilizada mediante enlaces C-H \cdots N entre moléculas adyacentes.
- Las imágenes de topografía de AFM muestran contraste sub-molecular, exhibiendo la simetría 3 característica de la 1,3,5-triacina cuando se explora el régimen de fuerzas atractivas entre punta y muestra. Este contraste sub-molecular ha sido asociado con las posiciones de los nitrógenos del anillo molecular en base al cálculo del mapa de potencial electrostático.
- Medidas de espectroscopía local de fuerzas, junto con la adquisición consecutiva de imágenes de topografía a diferentes alturas punta-muestra sobre una misma región, ha permitido localizar una dependencia de la estructura sub-molecular observada con la distancia entre punta y muestra. Esta dependencia se manifiesta en la desaparición aparente en las imágenes de AFM de uno de los 3 lóbulos sub-moleculares al acercar la punta.
- En base a un modelo geométrico simple se apunta a la adsorción de una molécula verticalmente en la punta como la causante del contraste sub-molecular debido a los enlaces C-H \cdots N producidos entre la molécula de la punta y las moléculas en el sustrato.

Agradecimientos

Me gustaría, finalmente, terminar este manuscrito con mis más sinceros agradecimientos a toda la gente que me han ayudado a que, lo que en principio era un ambicioso proyecto, terminase siendo mi tesis doctoral.

Primero de todo me gustaría comenzar por dar las gracias a mis codirectores de tesis. Chema, muchas gracias por darme la oportunidad de incorporarme al laboratorio y llevar a cabo este proyecto. En todo este tiempo que hemos pasado juntos he podido aprender de tu tesón, tu rigor y tu saber hacer. Sin duda me has enseñado mucho y siento que a tu lado aún podría seguir aprendiendo más. Entre en el *labo* siendo un crío y tú me has ayudado a formarme como científico y también como persona. Nicoleta, muchas gracias por tu infinita paciencia. Me enseñaste a ser crítico conmigo mismo, a querer siempre mejorar y perfeccionar mis métodos y, a parte, supiste compaginar amistad y trabajo, consiguiendo mantenerte siempre cercana, ayudándome en lo personal y en lo profesional. Sabes que tienes todo mi respeto y aun en la distancia sigo escuchando tu voz diciéndome cómo debo de hacer las cosas. Todo un referente para mí.

En estos años de tesis he tenido el privilegio de conocer y compartir mi tiempo con un grupo de excelentes compañeros de trabajo en el laboratorio. Antonio, tú me iniciaste en el laboratorio con esas interminables tardes de medida y siempre supiste sacarme una sincera sonrisa y darme todo tu apoyo. Me enseñaste a desenvolverme en UHV y a persistir con los experimentos. Hago mía tu frase: *no te vayas a casa sin saber si la muestra está bien preparada*. Te deseo mucha suerte con todo lo que te propongas, siempre serás el amo del calabozo. Durante gran parte de mi tesis tuve el privilegio de compartir mi segundo hogar con Miguel, quién me enseñó y ayudó incansablemente con todas esas aperturas y reparaciones. Además, de la pasión por la ciencia, me mostraste tu amor por la música de la cual me hiciste participe, aunque no siempre con mi consentimiento. Gracias por descubrirme tantas cosas, *My gift is my song and this one's for you*. Con Iván he tenido la oportunidad de compartir muchos ratos agradables. Gracias por todos tus sabios consejos que siempre apuntan en la dirección correcta. Admiro tu energía y entusiasmo con que afrontas todos los problemas. Mis primeros días como miembro, aún no oficial del *labo*, coincidieron con la incorporación de Antonela. Marele, como puedes ver en este manuscrito y pese a que siempre dije que no volvería a *hacer*

moléculas me equivoqué. Muchas gracias por todas esas conversaciones moleculares, espero que tengas suerte en tu vida. La última parte de mi tesis la he podido compartir con dos grandes personas como son Héctor y Ana. Con ambos he compartido momentos muy buenos. Muchas gracias Héctor por ofrecer siempre tú ayuda desinteresada y por alegrarme muchos días no sólo aguantando mis tonterías sino siendo participe de ellas. Ambos sabemos que cada vez que escuches “*te pintaron pajaritos en el aire*” pensaras en mí con una sonrisa y que nadie podrá repetir la hazaña de las 10 horas seguidas de *surfin bird*. También muchas gracias a ti Ana, con quien he compartido desayunos, experimentos, aperturas e incluso vacaciones. Me has mostrado tu esfuerzo y espíritu de superación y por supuesto, como colarme en un museo. Con los más nuevos aún no he tenido la suerte de coincidir el tiempo necesario para conoceros en profundidad pero a Alba, Diego y Mariano os deseo lo mejor y que tengáis mucha suerte con vuestros proyectos, en especial para Alba, en quién confío plenamente para conducir a *Kimi* hasta la *pole position*.

A parte de la gente de UHV, he podido conocer a grandes personas que compartieron conmigo su tiempo y su amistad. Por ello muchas gracias a Aida y Willy. Gracias Merche por ser como eres y por contagiar a todo el mundo con tu espíritu. Gracias Álvaro por soportarme durante toda la escritura sin “apenas” quejarte y por animarme siempre. Muchas gracias a Marina y Natalia a quienes deseo lo mejor del mundo y a quienes auguro un futuro lleno de éxitos. Gracias Pedro por ser tan cercano y permitirme echarme siempre unas risas contigo. Gracias a Pablo y a Miriam con quienes he compartido mucho tiempo en la cafetería, siempre dispuestos a ayudar en el *labo* y en Nanotec. A los compis de los partidos de futbol del departamento: Juanpe, Roberto, Tomás, Edwing, José Luis, Isidoro...muchas gracias por esas pachanguitas.

El desarrollo del microscopio y del sistema de UHV no habría sido posible sin la ayuda de un grupo de gente que, de un modo u otro se han involucrado en este proyecto aportando su buen hacer. Entre ellos el grupo de técnicos del departamento de Física de la materia condensada: Santiago, Andrés, José Luis y José María. Muchas gracias Santiago por estar siempre disponible y atento a mis ruegos, por toda esa ayuda prestada, incluso a horas intempestivas, y por enseñarme todo lo que sabes sin ningún reparo, aunque te ponga malas caras cuando estoy midiendo, todo muy propio de un colmenareño de *pro*. Muchas gracias a Andrés por ayudarme con todas las complicaciones que surgen y por tu interés constante y ánimos. Con tu actitud y saber hacer me hiciste sentir tranquilo aun cuando las cosas pintaban

negras. Igualmente querría agradecer su contribución y dar mi enhorabuena a toda la gente de SEGAINVEX. Gracias a la aportación de gente como José Luis, que hizo posible todas esas piezas imposibles del microscopio, a Javi, que desde el servicio de criogenia ha sabido suministrarnos el helio cuando lo hemos necesitado y también suministrarnos sonrisas cuando las cosas no iban bien. Gracias también a la gente del taller de electrónica y en especial a Mariano quien siempre ha sabido encontrar un hueco para prestar todo su buen hacer. Gracias a toda la gente de Nanotec por su continua ayuda y apoyo humano y logístico. Siempre atentos: Rafa, Adriana, Luis, Edu, Jaime, María y compañía, en especial a los informáticos, Nacho y Alejandro, por su capacidad de soportar nuestras continuas peticiones y conseguir llevarlas a cabo en tiempo record. Gracias Elsa por estar siempre en todo y pendiente de todos, eres el pilar del departamento. A Macarena, mil gracias por mantener siempre el lugar de trabajo limpio y ordenado y por hacerlo siempre con una sonrisa, ahora ya no te podrás quejar de que no te dejo fregar.

La finalización de mi tesis doctoral también ha sido posible gracias a un grupo de personas que me ayudaron y animaron en todo momento, por ello les doy las gracias a todos mis amigos. Desde los más científicos: Edu, David, Matatagui, Sara, Miguel (Leo DiCaprio), Karla, Juan, Cristina y Zuriñe, a los más *humanistas*: Jus, Delry, Oscar, Dani (Fino), Eva, Iván, Carol, Henar, Miriam y muchos más que me dejo en el tintero y que siempre me han apoyado y han sabido sacarme una sincera sonrisa incluso en los días oscuros. Me siento muy afortunado de poder compartir mis días con vosotros.

Por encima de todos debo de agradecer esta tesis a mi familia. A mi madre, que siempre ha sabido transmitirme su empuje y su fiel consejo en todo lo que me propongo en la vida, muchas gracias por todo, esta tesis es tan tuya como mía. A mi hermano Víctor, que no sólo ha cuidado de mi tantos años sino que además ha tenido el detalle de regalarme la experiencia de ser tío, siempre te estoy agradecido. Por supuesto que no me puedo olvidar de la persona que más ha sufrido esta tesis o al menos las consecuencias de esta, por ello, una parte importante de este logro te corresponde a ti Cecilia, con quién espero compartir el resto de mi vida...si me aguantas. A vosotros, mi familia, os dedico mi tesis.



Madrid diciembre de 2015

